

**Universidade Federal do Rio de Janeiro
Instituto de Química**



**Uso de tioureias como potenciais inibidores de corrosão do aço-
carbono 1020 em meio ácido**

Carolina Gomes Braga

Orientadoras:
Eliane D'Elia e Lúcia C. S. Aguiar

Rio de Janeiro,
Outubro de 2012

**Universidade Federal do Rio de Janeiro
Instituto de Química**

Uso de tioureias como potenciais inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em meio ácido

Carolina Gomes Braga

Projeto final de curso em química inorgânica submetida ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ-UFRJ), como parte integrante dos requisitos necessários para obtenção do grau de graduação em química.

Aprovada por:

Prof. ^a Eliane D'Elia (D. Sc.) - IQ/UFRJ – Orientadora

Prof. ^a Lúcia Cruz de Sequeira Aguiar (D. Sc.) – IQ/UFRJ - Orientadora

Prof. Emerson Schwingel Ribeiro (D. Sc.) – IQ/UFRJ

Prof. Guilherme Cordeiro da Graça de Oliveira (D. SC.) – IQ/UFRJ

Rio de Janeiro

2012

Agradecimentos

A Deus, por estar comigo sempre em todas as horas;

Aos meus pais, Nadjaira e Carlos Alberto, pelo amor, apoio e por terem me proporcionado uma ótima base familiar;

Ao meu namorado, Igor, por todo amor, companheirismo e amizade;

A professora Eliane D’Elia, pela orientação neste trabalho e pela amizade desenvolvida nestes 3 anos;

A professora Lúcia Cruz de Sequeira Aguiar, pela orientação e pelas importantes observações feitas em relação a este trabalho;

A Roberta Maciel Toledo de Moraes, pelas sugestões e discussões que muito contribuíram para a realização deste trabalho;

Ao Gil, pela incrível colaboração sempre que solicitado;

A todos os integrantes do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanálise (LABEE) que estiveram em contato comigo durante o desenvolvimento deste trabalho, especialmente a Vanessa Torres pelo apoio e pela colaboração;

Aos amigos, Clayton e Michelle, pela amizade e incentivo durante toda a graduação;

A banca examinadora pelas contribuições à melhoria deste trabalho;

A todas as outras pessoas não citadas aqui, mas que de uma maneira singela contribuíram para este trabalho.

Resumo

Braga, Carolina Gomes. **Uso de tioureias como potenciais inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em meio ácido**. Orientadoras: Eliane D'Elia e Lúcia Cruz de Sequeira Aguiar. Rio de Janeiro, 2012: UFRJ/IQ; Projeto Final de Curso.

No presente trabalho foi avaliada a eficiência de inibição da tioureia (NH_2CSNH_2) e de dois de seus derivados substituídos: N,N'-dibenziltioureia (DBTU) e N-benzil,N'-feniltioureia (BFTU) em meio corrosivo de HCl 1 mol L⁻¹. Foi verificada também a eficiência de inibição de um inibidor de corrosão comercial (IC), utilizado em meio ácido, o inibidor BJ CI-11 (Lote B8SF 0552).

O objetivo do presente trabalho é estudar a ação inibidora destes compostos na corrosão do aço-carbono 1020 através de medidas do potencial de corrosão, de medidas de impedância eletroquímica, de curvas de polarização anódica e catódica e ensaios de imersão com medidas de perda de massa em diferentes temperaturas. A corrente de corrosão foi determinada através da extrapolação das retas de Tafel das curvas de polarização e, então, foi calculada a eficiência do inibidor para cada concentração e temperatura. Estudou-se também o processo de adsorção através das isotermas de Langmuir, Frunkim e Temkin.

A tioureia não substituída (TU) foi obtida comercialmente, enquanto as tioureias dissustituídas DBTU e BFTU foram sintetizadas em laboratório por Viana [36], sendo a caracterização desses compostos feita através de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN ¹H. O inibidor de corrosão BJ CI-11 (Lote B8SF 0552) foi cedido pela Petrobras e sua composição não foi informada pela empresa.

Pelos resultados obtidos, observou-se que estes compostos agem como inibidores de adsorção e seguem as isotermas de Langmuir, que apresentaram um coeficiente de correlação (R) em torno de 0,999 e um coeficiente angular próximo de 1. Dentre as tiouréias estudadas, a que obteve melhor resultado foi o N,N'-dibenziltioureia (DBTU), pois mostrou que é possível obter uma boa eficiência de inibição a partir da concentração de 5×10^{-5} mol L⁻¹. O estudo permitiu também avaliar que esse mesmo composto, N,N'-dibenziltioureia, se comporta como melhor inibidor que o utilizado comercialmente - o inibidor BJ CI-11. A tioureia comercial, não substituída, não se

mostrou tão eficaz no combate à corrosão do aço-carbono em meio ácido, quanto seus derivados dissustituídos.

Índice

Resumo.....	4
1. Introdução	16
2. Revisão bibliográfica.....	18
2.1. Estimulação de poços de petróleo	18
2.1.1. <i>Fraturamento hidráulico</i>	18
2.1.2. <i>Fraturamento ácido</i>	18
2.1.3. <i>Acidificação de matriz</i>	19
também algum processo de corrosão localizada [14].....	21
2.2. Corrosão	21
2.3. Tipos de Aços.....	22
2.3.1. <i>Aço- carbono</i>	22
2.4. Meios corrosivos	24
2.5. Inibidores de corrosão	25
2.5.1. <i>Inibidores anódicos</i>	25
2.5.2. <i>Inibidores catódicos</i>	26
2.5.3. <i>Inibidores de adsorção</i>	26
2.6. Mecanismos dos processos de adsorção dos inibidores	28
2.6.1. <i>Adsorção física</i>	28
2.6.2. <i>Adsorção química</i>	29
2.7. Tioureias como inibidores de corrosão	29
3. Objetivo.....	43
4. Materiais e métodos	44
4.1. Materiais.....	44
4.1.1. <i>Célula Eletroquímica</i>	44
4.1.2. <i>Eletrodos utilizados</i>	44
4.1.3. <i>Reagentes</i>	45
4.1.4. <i>Inibidores</i>	45
4.2. Metodologia	51
4.2.1. <i>Ensaio realizado para o desenvolvimento deste estudo</i>	51
4.2.2. <i>Ensaio de imersão total (perda de massa)</i>	51
4.2.3. <i>Ensaio eletroquímico</i>	52

4.2.4. Medida do potencial de circuito aberto	53
4.2.5. Curvas de Polarização	53
4.2.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	54
4.2.7. Isotermas de adsorção	54
5. Resultados e Discussões.....	56
5.1. Caracterização das tioureias substituídas	56
5.1.1. Caracterização da N-benzil, N'-feniltiourea (BFTU).....	57
5.1.2. Caracterização da N,N'-dibenziltiourea (DBTU).....	59
5.2. Ensaios Eletroquímicos: caracterização da atuação dos compostos de tiourea e comparação da eficiência de inibição desses compostos com o inibidor comercial (IC).....	60
5.2.1. Curvas de polarização anódica e catódica	60
5.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	66
5.3. Ensaios de Perda de massa	72
5.4. Mecanismo de adsorção	78
6. Conclusão.....	87
7. Referências Bibliográficas	89

Índice de Figuras

Figura 1: Ajuste da curva com os dados obtidos experimentalmente para a corrosão do aço-carbono em solução de HCl 0,05M na presença de BFTU para isoterma de adsorção de Temkin a diferentes temperaturas, por DIVAKARA et al.	31
Figura 2: Diagrama de Nyquist para aço-carbono em solução H_2SO_4 + TU: (1) 1×10^{-4} mol L^{-1} ; (2) 1×10^{-3} mol L^{-1} ; (3) 1×10^{-2} mol L^{-1} , por ERBIL et al.	33
Figura 3: Diagrama de Nyquist para aço-carbono em solução H_2SO_4 + MTU: (1) 1×10^{-4} mol L^{-1} ; (2) 1×10^{-3} mol L^{-1} ; (3) 1×10^{-2} mol L^{-1} , por ERBIL et al.	33
Figura 4: Diagrama de Nyquist para aço-carbono em solução H_2SO_4 + FTU: (1) 1×10^{-4} mol L^{-1} ; (2) 1×10^{-3} mol L^{-1} ; (3) 1×10^{-2} mol L^{-1} , por ERBIL et al.	34
Figura 5: Estruturas moleculares otimizadas dos inibidores moleculares. (a) tioureia (TU); (b) metiltioureia (MTU); (c) feniltioureia (FTU), por ERBIL et al.	36
Figura 6: Variação da eficiência de inibição com diferentes concentrações de MPT, por HOSSEINI et al.	38
Figura 7: Curvas de polarização do aço-carbono em H_2SO_4 contendo diferentes concentrações de MPT, por HOSSEINI et al.	40
Figura 8: Efeito da temperatura nas curvas anódicas e catódicas para aço-carbono em H_2SO_4 0,5 M, por HOSSEINI et al.	40
Figura 9: Efeito da temperatura nas curvas anódicas e catódicas para aço-carbono em H_2SO_4 0,5 M + 100 mg L^{-1} , por HOSSEINI et al.	41
Figura 10: Estrutura da DBTU.	Erro! Indicador não definido.
Figura 11: Estrutura da BFTU.	Erro! Indicador não definido.
Figura 12: Estrutura da TU.	Erro! Indicador não definido.
Figura 13: Estrutura do Isotiocianato de Benzila (BITC).	47
Figura 14: Aparelhagem de destilação por arraste de vapor utilizada para a extração do óleo das sementes de mamão papaia, por VIANA et al.	48
Figura 15: Espectro de RMN 1H reconstruído do extrato de sementes de mamão papaia obtido através da destilação por arraste de vapor, por VIANA et al.	48
Figura 16: Cromatograma de massas reconstruído do extrato de sementes de mamão papaia obtido através da destilação por arraste de vapor, por VIANA et al.	49
Figura 17: Preparo das tioureias substituídas DBTU e BFTU a partir de BITC.	50
Figura 18: Espectro de RMN 1H do composto BFTU.	58

Figura 19: Espectro de infravermelho obtido para o composto BFTU.	58
Figura 20: Espectro de RMN ^1H do composto DBTU.	59
Figura 21: Espectro de infravermelho obtido para o composto DBTU.	60
Figura 22: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl + 3% acetona na ausência (Branco) (--) e na presença de N,N'-dibenziltioureia (DBTU), nas concentrações de 1×10^{-5} (--), 5×10^{-5} (--), 1×10^{-4} (--), 5×10^{-4} (--) e 1×10^{-3} (--) mol L^{-1}	61
Figura 23: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl + 3% acetona na ausência (Branco) (--) e presença de N-benzil, N'-feniltioureia (BFTU), nas concentrações de 1×10^{-5} (--), 5×10^{-5} (--), 1×10^{-4} (--), 5×10^{-4} (--) e 1×10^{-3} (--) mol L^{-1}	63
Figura 24: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl + 3% acetona na ausência (Branco) (--) e presença dos inibidores, na concentração de 250 mg L^{-1} : IC (--), TU (--), DBTU (--) e BFTU (--).	65
Figura 25: Circuito elétrico equivalente usado para simulação dos dados experimentais dos inibidores estudados, adaptado de [41].	65
Figura 26: Diagrama de Nyquist obtido para o aço-carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl + 3% acetona na ausência (Branco) (--) e presença do inibidor, nas concentrações de 1×10^{-5} (--), 5×10^{-5} (---), 1×10^{-4} (---), 5×10^{-4} (---) e 1×10^{-3} (---) mol L^{-1}	66
Figura 27: Diagrama de Nyquist obtido para o aço-carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl + 3% acetona na ausência (--) e presença do inibidor, nas concentrações de 1×10^{-5} (---), 5×10^{-5} (---), 1×10^{-4} (---), 5×10^{-4} (---) e 1×10^{-3} (---) mol L^{-1}	68
Figura 28: Diagrama de Nyquist obtido para o aço-carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl + 3% acetona na ausência (Branco) (--) e presença dos inibidores: IC (---), TU (---), DBTU (---) e BFTU (---), na concentração de 250 mg L^{-1}	70
Figura 29: Isoterma de Langmuir para interação entre DBTU e aço-carbono 1020.	76
Figura 30: Isoterma de Frumkin para interação entre DBTU e aço-carbono 1020.	76
Figura 31: Isoterma de Temkin para interação entre DBTU e aço-carbono 1020.	77
Figura 32: Isoterma de Langmuir para interação entre BFTU e aço-carbono 1020.	78
Figura 33: Isoterma de Frumkin para interação entre BFTU e aço-carbono 1020.	78
Figura 34: Isoterma de Temkin para interação entre BFTU e aço-carbono 1020.	80
Figura 35: Curva $\log W \times 1/T$ para cálculo da energia de ativação do processo de inibição na ausência e presença do inibidor BFTU.	82

Figura 36: Curva $\log W \times 1/T$ para cálculo da energia de ativação do processo de inibição na ausência e presença do inibidor BFTU.....	82
Figura 37: Curva $\log W \times 1/T$ para cálculo da energia de ativação do processo de inibição na ausência e presença do inibidor IC.....	83
Figura 38: Curva $\log W \times 1/T$ para cálculo da energia de ativação do processo de inibição na ausência e presença do inibidor TU.....	84

Índice de Tabelas

Tabela 1: Classificação dos aços-carbono conforme a porcentagem de carbono e dureza.	23
Tabela 2: Classificação dos aços-carbono conforme o percentual de carbono.	23
Tabela 3: Inibição da corrosão do aço-carbono por BFTU em 0,01 N e 0,05 N em HCl em diferentes temperaturas, por Divakara et al.	30
Tabela 4: Parâmetros de impedância e eficiência de inibição para a corrosão do aço-carbono em H ₂ SO ₄ com e sem adição de várias concentrações de TU, MTU e FTU, por ERBIL et al.	35
Tabela 5: Energia de HOMO, energia de LUMO, diferença de energia entre LUMO e HOMO, volumes das moléculas e EI (%), por ERBIL et al.	37
Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos do aço-carbono em H ₂ SO ₄ 0,5M sem e com diferentes concentrações de MPT a 25 °C, por HOSSEINI et al.	39
Tabela 7: A influência da temperatura nos parâmetros eletroquímicos do eletrodo do aço-carbono imerso em H ₂ SO ₄ 0,5M sem e com MPT 100 mg L ⁻¹ , por HOSSEINI et al.	41
Tabela 8: Composição química do aço-carbono ASTM 1020.	44
Tabela 9: Tioureias sintetizadas a partir de extratos de sementes de mamão papaia, obtidos via destilação por arraste de vapor, por Viana et al.	50
Tabela 10: Equação das isotermas avaliadas.	55
Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço-carbono 1020 na ausência e presença do inibidor N,N'-dibenziltioureia após 1 hora de imersão em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ + 3% acetona (Branco) em circuito aberto, na temperatura ambiente.	62
Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço-carbono 1020 na ausência e presença do inibidor N-benzil, N'-feniltioureia após 1 hora de imersão em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ + 3% acetona (Branco) em circuito aberto, na temperatura ambiente.	64
Tabela 13: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço-carbono 1020 na ausência e presença de tioureia e seus derivados e do inibidor comercial na concentração de 250 mg L ⁻¹ após 1 hora de imersão em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ + 3% acetona em circuito aberto, na temperatura ambiente.	66

Tabela 14: Parâmetros eletroquímicos para o aço-carbono em meio de HCl 1 mol L ⁻¹ + 3% acetona na ausência (Branco) e presença de N,N'-dibenziltiourea como inibidor de corrosão nas seguintes concentrações: 1x10 ⁻⁵ , 5x10 ⁻⁵ , 1x10 ⁻⁴ , 5x10 ⁻⁴ e 1x10 ⁻³ mol L ⁻¹ .	68
Tabela 15: Parâmetros eletroquímicos para o aço-carbono em meio de HCl 1 mol L ⁻¹ na ausência e presença de N-benzil, N'-feniltiourea como inibidor de corrosão nas seguintes concentrações: 1x10 ⁻⁵ , 5x10 ⁻⁵ , 1x10 ⁻⁴ , 5x10 ⁻⁴ e 1x10 ⁻³ mol L ⁻¹ .	70
Tabela 16: Parâmetros eletroquímicos para o aço-carbono em meio de HCl 1 mol L ⁻¹ na ausência e presença dos inibidores: IC, TU, DBTU e BFTU na concentração de 250 mg L ⁻¹ .	71
Tabela 17: Ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ nas concentrações (1x10 ⁻⁵ , 5x10 ⁻⁵ , 1x10 ⁻⁴ , 5x10 ⁻⁴ e 1x10 ⁻³) de N,N'-dibenziltiourea em diferentes tempos de imersão 24, 48 e 72 h.	73
Tabela 18: Ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ + 3% acetona nas concentrações (1x10 ⁻⁵ , 5x10 ⁻⁵ , 1x10 ⁻⁴ , 5x10 ⁻⁴ e 1x10 ⁻³) de N-benzil, N'-feniltiourea em diferentes tempos de imersão 24, 48 e 72 h.	74
Tabela 19: Ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ + 3% acetona na concentração 250 mg L ⁻¹ para todos os inibidores testados neste trabalho em diferentes tempos de imersão 24, 48 e 72h.	75
Tabela 20: Ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ + 3% acetona contendo a concentração de 250 mg L ⁻¹ de inibidor N,N'-dibenziltiourea em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55 °C) por um período de 2 horas.	76
Tabela 21: Ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ + 3% acetona contendo a concentração de 250 mg L ⁻¹ de inibidor N-benzil, N'-feniltiourea em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55 °C) por um período de 2 horas.	76
Tabela 22: Ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ + 3% acetona contendo a concentração de 250 mg L ⁻¹ de inibidor comercial em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55 °C) por um período de 2 horas.	77
Tabela 23: Ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ + 3% acetona contendo a concentração de 250 mg L ⁻¹ de tiourea em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55 °C) por um período de 2 horas.	77
Tabela 24: Concentração de DBTU (mol L ⁻¹), e valores do grau de recobrimento (θ), calculados para o aço-carbono 1020.	78
Tabela 25: Concentração de BFTU (mol L ⁻¹), e valores do grau de recobrimento (θ), calculados para o aço-carbono 1020.	80

Tabela 26: Valores de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ para as tioureias substituídas estudadas.....	83
---	----

Lista de siglas, símbolos e abreviaturas

DBTU – N,N'-dibenziltioureia

BFTU – N-benzil, N'-feniltioureia

TU – tioureia

IC – inibidor Comercial

EIE – espectroscopia de impedância eletroquímica

BITC – isotiocianato de benzila

MPT – N-metil, N'-piridiniltioureia

MTU – metiltioureia

FTU – feniltioureia

ΔH_{ads} – entalpia de adsorção

C_{dl} – capacitância da dupla camada elétrica

E_{corr} – potencial de corrosão

W_{corr} – Taxa de corrosão

R – constante dos gases

A – constante pré-exponencial

Z_{AC} – impedância eletroquímica

ECS – eletrodo de calomelano saturado

β_{a} – constante de Tafel anódica

β_{c} – constante de Tafel catódica

EI – eficiência de inibição

j_{corr} – densidade de corrente de corrosão

R_p – resistência de polarização

$f_{\text{máx}}$ – frequência máxima

θ – grau de recobrimento

K_{ads} – constante de equilíbrio de adsorção

$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ – energia livre de adsorção

E_a – energia de ativação

1. Introdução

O avanço tecnológico ocorrido no último século veio acompanhado de uma maior utilização de peças e estruturas metálicas em todos os setores de nossa sociedade. Este fato torna o estudo da corrosão, particularmente no que diz respeito ao seu controle, fundamental para preservar a vida útil destes materiais, além de minimizar gastos oriundos dos processos corrosivos. No Brasil, a estimativa de gastos relativos a processos corrosivos situa-se na faixa de US\$ 15 bilhões ao ano, podendo-se economizar cerca de US\$ 5 bilhões mediante o uso de métodos de prevenção e controle [1].

Os problemas de corrosão são muito comuns nas mais diversas áreas, como por exemplo, na indústria química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, nos meios de transporte, nos sistemas de telecomunicações, na odontologia, na medicina e em obras de arte como monumentos históricos [2].

Um setor que utiliza os inibidores de corrosão em grande escala é a indústria do petróleo, onde são fundamentais na preservação da integridade das peças metálicas envolvidas desde os processos de extração até os processos de refino [3]. Na etapa de extração destacam-se as atividades de estimulação de poços de petróleo, nas quais soluções ácidas são injetadas de modo a desobstruir os poros e canais da matriz rochosa, recuperando a vazão original do poço. O uso destas soluções impõe uma elevada taxa de corrosão às tubulações, o que torna necessária a adição de inibidores.

Inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão [2]. Os inibidores comerciais estão disponíveis sob várias formulações com nomes e marcas, que contém pequena ou nenhuma informação sobre sua composição química, ou apenas uma sugestão em que tipo de sistema atuam. As formulações de inibidores ácidos consistem geralmente de uma ou mais substâncias ativas e/ou aditivos, tais como: intensificadores, surfactantes, emulsificantes, solvente, etc.

Os inibidores indicados para uso em meio ácido, classificados como inibidores de adsorção, são de natureza orgânica possuindo pelo menos um grupo polar com um átomo de nitrogênio, enxofre ou oxigênio, responsáveis pela adsorção do composto sobre a superfície metálica.

Os requisitos necessários em uma matéria ativa presente na formulação de um inibidor comercial efetivo são [4]:

- A capacidade de desenvolver uma película protetora adsorvida na superfície metálica;
- A presença de longas cadeias de hidrocarbonetos (com características hidrofóbicas) ligadas a grupos polares que possuam elevada afinidade com a superfície metálica;

Outras funções em um inibidor comercial são [5]:

- Dispersar ou impedir o contato das moléculas de água com a superfície do metal;
- Dispersar os precipitados insolúveis resultantes do ataque ácido à formação rochosa;
- Atuar como solvente para solubilização destas substâncias no meio ácido.

Devido à dificuldade de combinar todas estas características em apenas uma molécula, os inibidores comerciais são geralmente formados por várias substâncias.

A presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na estrutura molecular de um inibidor de corrosão favorece a adsorção na superfície do eletrodo [6].

Atualmente existem dois grupos de inibidores de corrosão: os de baixa temperatura (<104 °C) e os de alta temperatura (>177 °C). Os inibidores de baixa temperatura são constituídos basicamente de compostos orgânicos nitrogenados, compostos de enxofre, acetilênicos, aldeídos, cetonas, álcoois e surfactantes. A composição dos inibidores de corrosão para altas temperaturas é semelhante aos de baixa temperatura com intensificadores adicionados.

Os intensificadores de inibição podem ser incorporados ao inibidor de corrosão ou adicionados diretamente ao ácido. Quando um intensificador é adicionado ao inibidor de corrosão, como por exemplo, o ácido fórmico, o desempenho do inibidor de corrosão tende a aumentar [4].

2. Revisão bibliográfica

2.1. Estimulação de poços de petróleo

Denominam-se *estimulação de poços de petróleo* (rocha reservatório) as operações realizadas em jazidas portadoras de hidrocarbonetos visando aumentar sua permeabilidade, facilitando o escoamento de fluido no sistema rocha-poço. Estas operações tornam-se necessárias visto que as jazidas apresentam redução em sua porosidade e permeabilidade devido ao depósito de partículas sólidas e minerais, que obstruem parcialmente os espaços porosos e os canais nas proximidades do poço, dificultando o fluxo de gás ou petróleo, e diminuindo sua capacidade de produção [7].

As operações de estimulação podem ser classificadas em três categorias: Fraturamento hidráulico, Fraturamento ácido e Acidificação de matriz.

2.1.1. Fraturamento hidráulico

Na técnica de fraturamento hidráulico (estimulação químico-mecânica), uma solução ácida é injetada com pressão superior a pressão de ruptura da formação rochosa, originando uma fratura hidráulica. Normalmente utiliza-se um colchão viscoso injetado antes do ácido para iniciar a fratura. Uma segunda solução ácida gelificada, aerada ou emulsionada é então bombeada para propagação da fratura. Esta solução ácida reage com a formação rochosa criando canalizações irregulares nas faces da fratura que serão responsáveis pelo escoamento do hidrocarboneto para o poço, permanecendo abertas mesmo após o fechamento da fratura .

Estima-se que cerca de 40% dos poços produtores de petróleo são estimulados por fraturamento hidráulico [8].

2.1.2. Fraturamento ácido

Na técnica de acidificação de matriz (estimulação química), a estimulação da rocha produtora deve-se à injeção de solução ácida, cujo objetivo é dissolver parte dos

minerais presentes em sua composição, recuperando ou aumentando a permeabilidade ao redor do poço. Esta técnica só é indicada para estimular regiões da rocha próximas ao poço, pois o grande volume de ácido necessário para áreas maiores inviabiliza economicamente o processo [8].

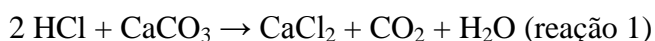
2.1.3. Acidificação de matriz

A acidificação de matriz é uma técnica relativamente simples, sendo um dos métodos de custo mais baixo para aumentar a produtividade do poço e melhorar a recuperação de hidrocarbonetos [9].

A acidificação de matriz, realizada através da injeção de uma solução ácida dentro da formação, a uma pressão abaixo da pressão de fratura, tem o objetivo de dissolver os depósitos nos poros e canais da rocha produtora e assim, aumentar a permeabilidade ao redor do poço [9, 10].

A técnica é indicada para regiões localizadas a poucos metros ao redor do poço, pois raios de aplicação muito grandes implicariam também na necessidade da utilização de volumes muito grandes de ácido, o que tornaria o processo inviável economicamente.

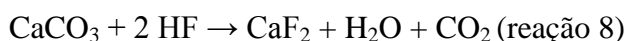
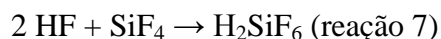
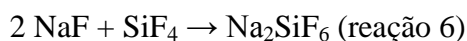
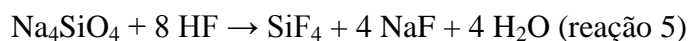
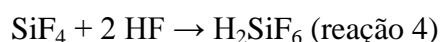
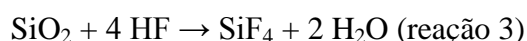
O ácido a ser usado na operação de acidificação de matriz depende da composição mineralógica da rocha. No caso de formações carbonáticas, pode-se utilizar ácido clorídrico (ácido mineral), ácido acético e fórmico (ácidos orgânicos), ácido sulfônico e cloroacético (ácidos em pó). O ácido clorídrico é o mais usado, principalmente em rochas com alto teor de carbonato (maior que 20%), na forma de solução com concentração entre 15% e 28% (m/v). A dissolução da rocha é proveniente da reação entre o ácido clorídrico e a calcita (reação 1) e dolomita (reação 2) [11].



Os ácidos orgânicos podem ser usados para remover substâncias específicas, tendo ainda a vantagem de serem menos corrosivos do que o ácido clorídrico, tornando-os indicados para situações onde as perdas por corrosão possuem papel de destaque

[11]. Contudo, por serem ácidos mais fracos, necessitam de maior tempo de contato com a formação rochosa. Os ácidos em pó, devido a seu alto custo, têm aplicação limitada.

Nas formações rochosas com silicatos, a mistura ácido clorídrico-ácido fluorídrico, na concentração de 12% (m/v) de HCl e 3% (m/v) de HF, é a mais indicada. Neste caso, pode ocorrer a dissolução da sílica (reações 3 e 4), silicatos (reações 5, 6 e 7), calcita (reação 8) e dolomita (reação 9) [11].



A utilização do ácido clorídrico e da mistura ácido clorídrico-ácido fluorídrico possui como principal desvantagem a elevada taxa de corrosão que impõe as tubulações metálicas, principalmente em temperaturas elevadas. Para preservar as tubulações, torna-se necessário o uso de inibidores de corrosão, cuja natureza e concentração dependem do fluido de acidificação usado, da composição do metal e da temperatura a qual são submetidos.

A última década do século XX foi marcada pelo crescimento do número de poços horizontais perfurados em todo o mundo. Estes poços são mais vantajosos, em relação aos poços verticais, pois podem aumentar a vazão de produção e reduzir o número de plataformas ou poços necessários em um reservatório, além de evitar a

produção de água ou gás, minimizar os custos com operações de acidificação e contribuir para a preservação de áreas ambientais [12].

Nos poços horizontais, o fluido usado nas operações de acidificação permanece mais tempo em contato com a tubulação (em comparação aos poços verticais), pois seu retorno é mais lento, acarretando taxas de corrosão mais elevadas tornando necessário um estudo minucioso do inibidor de corrosão usado durante a operação. A solução ácida injetada no poço, chamada de ácido fresco, possui uma concentração máxima de 2% (m/v) de inibidor, levando entre 3 a 5 horas para atingir a matriz rochosa. Após reagir, a solução ácida passa a ser denominada de ácido gasto, com concentração de inibidor estimada em 1/10 da concentração inicial, levando aproximadamente 30 horas para seu retorno. A temperatura atingida nas operações de acidificação situa-se na faixa de 60 °C a 100°C, dependendo, principalmente, da profundidade do poço.

No Brasil, a produção de petróleo é predominantemente realizada em poços “offshore” com lâmina d’água superior a 600 metros, com poços contendo equipamentos feitos de diferentes materiais, como por exemplo, os aços inoxidáveis AISI 316 e aço-carbono [13]. A escolha do material depende das necessidades mecânicas e de resistência a corrosão. O inibidor de corrosão deve ser eficiente na proteção de todas as ligas com as quais o fluido de acidificação entrar em contato, proporcionando um valor máximo de taxa de corrosão uniforme de 100 mpy (2,5 mm/ano), e de até 200 mpy (5,0 mm/ano) quando ocorrer também algum processo de corrosão localizada [14].

2.2. Corrosão

Pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso [2].

A corrosão, como processo destrutivo, causa danos a quase todos os setores da atividade humana. A consequência destes danos pode ser apenas de ordem econômica, como é o caso da corrosão de tubulações residenciais, veículos e eletrodomésticos, o que acarreta prejuízos econômicos devido à manutenção ou substituição dos materiais corroídos. Em outros casos, a corrosão pode ocasionar graves acidentes com sérias consequências, tanto para a preservação da natureza quanto para o homem, tais como, perfuração de tubulação de condução de gases combustíveis, que pode causar incêndios ou contaminação, quedas de pontes e viadutos, dentre outros. Verifica-se, portanto, a importância da prevenção da corrosão tanto do ponto de vista tecnológico e econômico como também social [15].

2.3. Tipos de Aços

Nos aços comuns o elemento majoritário é o ferro, possuindo diferentes quantidades de carbono e de elementos de liga que determinarão as propriedades que se deseja obter (ductilidade, dureza, tenacidade, resistência à corrosão etc.), conforme sua finalidade. Podem ser classificados em aços-carbono ou aços-liga, mediante a presença ou não de elementos de liga. Há ainda aços especiais, contendo elementos adicionados em maiores teores, dentre os quais se destacam os aços inoxidáveis [2].

Em nossa sociedade os aços possuem papel de destaque, sendo importantes por possuírem boa resistência mecânica, ductilidade, possibilidade de serem forjados, laminados, moldados, soldados, rosqueados e modificados em suas propriedades por meio de tratamentos térmicos, mecânicos ou químicos [16].

2.3.1. Aço- carbono

Os aços-carbono comuns são ligas de ferro-carbono que, geralmente, apresentam de 0,008 a 2% de carbono, e alguns elementos residuais (manganês, silício, fósforo e enxofre) que podem ficar retidos durante o processo de fabricação. Em geral, um aço-carbono não pode conter mais de 1,65% de manganês, 0,30% de silício, 0,04% de

fósforo e 0,05% de enxofre (m/m), pois acima destas concentrações passam a ser considerados elementos de liga, exercendo funções especiais no aço [9,15].

Os aços podem ser classificados conforme sua porcentagem de carbono e dureza em aço extra-doce, aço-doce, aço meio duro, aço-duro e aço extra-duro (Tabela 1), ou somente pelo seu teor de carbono em aço de baixo carbono, aço de médio carbono e aço de alto carbono (Tabela 2).

Tabela 1: Classificação dos aços-carbono conforme a porcentagem de carbono e dureza.

Classificação	Porcentagem de carbono	Característica
Aço extra-doce	menos de 0,15%	Aços estruturais
Aço-doce	entre 0,15 e 0,30%	
Aço meio duro	entre 0,30 e 0,50%	Aços estruturais de alta solicitação mecânica
Aço-duro	entre 0,50 e 1,40%	Aços para ferramentas de corte e outras aplicações
Aço extra-duro	entre 1,40 e 2,00%	

Tabela 2: Classificação dos aços-carbono conforme o percentual de carbono.

Classificação	Porcentagem de carbono	Características
Aço de baixo carbono	Entre 0,10 e 0,30%	Baixa resistência e dureza, alta tenacidade e ductibilidade
Aço de médio carbono	Entre 0,30 e 0,85%	Média resistência e dureza, baixa tenacidade e ductibilidade
Aço de alto carbono	Entre 0,85 e 1,50%	Grande resistência e dureza e pouca ductibilidade

O aço-carbono, quando exposto ao meio-ambiente transforma-se em óxidos de ferro, que são mais estáveis que o próprio aço. Estes filmes de óxidos/hidróxidos ou sais são pouco aderentes, apresentam pouca capacidade de proteger a superfície contra o ataque de meios potencialmente corrosivos. Isso implica na necessidade de um processo adicional como, por exemplo, a aplicação de tintas ou revestimentos para garantir a proteção do material de trabalho no meio corrosivo ou ainda a adição de inibidores de corrosão [2].

2.4. Meios corrosivos

Os meios corrosivos mais encontrados são: atmosfera, águas naturais, solo, produtos químicos e, em menor escala, alimentos, substâncias fundidas, solventes orgânicos, madeiras e plásticos [2].

Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos, que podem ser reunidos em quatro grupos, a saber:

- Corrosão em meio aquoso (90%);
- Oxidação e corrosão em altas temperaturas (8%);
- Corrosão em meios orgânicos (1,8%);
- Corrosão por metais líquidos (0,2%).

Entre parênteses está indicada, de forma estimada, a incidência de cada um dos tipos de corrosão. Nota-se de longe, que a corrosão em meios aquosos é a mais comum. A própria corrosão atmosférica, uma das mais recorrentes, se dá pela condensação da umidade na superfície do metal [17].

A adição de produtos químicos em água pode aumentar ou diminuir sua ação corrosiva. Os íons cloretos, por exemplo, quando dissolvidos em água, aumentam muito a sua ação corrosiva, provocando ação perfurante ou fraturante, que são as formas mais sérias de corrosão [18]. Na apreciação do caráter corrosivo da água, também devem ser considerados o pH, a temperatura, a velocidade do fluido e a ação mecânica que o material está sendo submetido [2].

Os principais ácidos empregados na limpeza e tratamento da superfície dos aços são: ácido sulfúrico, clorídrico, fosfórico e nítrico. Além da ação desejada de dissolução

dos óxidos de ferro, que constituem a ferrugem, esses ácidos corroem o metal base com desprendimento de hidrogênio, o que acarreta numerosos inconvenientes.

A corrosão sofrida pelo aço-carbono se concentra principalmente no ferro, componente de maior percentual [18]. A indústria de inibidores de decapagem, cuja ação assenta essencialmente em fenômenos de adsorção, adquiriu grande dimensão; os inibidores mais utilizados são, em geral, compostos orgânicos contendo enxofre e/ou nitrogênio [19].

2.5. Inibidores de corrosão

Inibidores de corrosão são substâncias que, quando adicionadas em pequenas quantidades a um ambiente potencialmente corrosivo para um metal ou liga, efetivamente reduzem a velocidade de corrosão, diminuindo a tendência da reação do metal ou da liga com o meio. A diminuição na velocidade de corrosão está geralmente relacionada à formação de um filme sobre a superfície metálica que impede a realização da reação anódica e/ou catódica [20].

A seleção do inibidor a ser usado tanto em meio ácido, quanto no neutro, depende da solução a ser utilizada: sua concentração, temperatura e velocidade do fluxo, presença de substâncias orgânicas ou inorgânicas e natureza do metal. A relação eficiência/concentração é o critério mais importante para verificar a eficiência de um inibidor. Alta proteção com baixa concentração de inibidor é recomendada pela vantagem econômica e pela facilidade em se manter a concentração do inibidor apropriada, evitando quantidade insuficiente para inibição. A eficiência de proteção oferecida pelos inibidores depende dos metais e ligas bem como da severidade do meio [2].

2.5.1. Inibidores anódicos

Têm sua eficiência baseada na polarização das regiões anódicas do metal, devido à formação de um filme aderente, contínuo, insolúvel e de alta resistividade elétrica sobre a superfície metálica, que leva o potencial do metal para valores mais nobres. São

divididos em duas classes: os agentes oxidantes que promovem a passivação do metal, tais como os cromatos, nitratos, molibdatos e sais férricos, e os formadores de camada, que precipitam uma camada insolúvel sobre a região anódica, como os hidróxidos, fosfatos terciários, silicatos e benzoatos de metais alcalinos. A utilização dos inibidores anódicos deve ser feita com cautela, pois sua concentração na solução não pode ser inferior à concentração crítica (concentração mínima necessária para ocorrer inibição), o que levaria à formação de um filme não contínuo sobre o substrato metálico. A formação deste filme descontínuo acarretaria em uma elevada corrente nas regiões anódicas não protegidas, acelerando a corrosão nestes pontos [2,22,23].

2.5.2. Inibidores catódicos

Diminuem ou impedem as reações catódicas das espécies que são potencialmente capazes de se reduzirem. Estes inibidores produzem reações na superfície do metal gerando um produto de corrosão que, por sua vez, dá origem a compostos insolúveis. Estes compostos insolúveis formam um filme impermeável na área catódica e, desta forma, bloqueiam a difusão do oxigênio ou a redução do íon hidrogênio e a condução de elétrons no metal, impedindo a reação catódica. Inibidores catódicos, tais como: bicarbonatos, silicatos, polifosfatos produzem um filme semelhante a um gel estável, isolando de forma efetiva o metal do meio [2].

A principal diferença entre os inibidores catódicos e anódicos reside na influência que cada um exerce sobre o potencial de corrosão do metal. Se a inibição ocorre no processo anódico, o potencial é deslocado para valores mais positivos. Porém, se o inibidor é catódico, o potencial é deslocado para valores mais negativos.

2.5.3. Inibidores de adsorção

Ocorre a formação de um filme protetor sobre as regiões catódicas e anódicas da superfície metálica devido ao processo de adsorção entre o inibidor e o metal. Por tratar-se de um processo de adsorção, fatores como a concentração do inibidor, a temperatura, a velocidade e a composição do fluido do sistema, a natureza da superfície metálica e o

tempo de contato entre o inibidor e o metal, são fatores que determinam a eficiência do inibidor, que está diretamente ligada a sua capacidade de formar e manter um filme estável sobre a superfície metálica. Os inibidores de adsorção são compostos orgânicos possuidores de insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre, cuja estrutura geralmente possui partes hidrofóbicas e hidrofílicas ionizáveis. Devem ser solúveis ou facilmente dispersos no meio que envolve o metal. Como exemplo, temos as aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos [2,18,23].

Há quatro tipos de mecanismo de ação dos inibidores orgânicos (de adsorção) em meio ácido [21]:

- Modificações na interface metal/solução: o desenvolvimento da dupla camada elétrica (DCE) originada de uma interação na interface metal/solução, causada pela adsorção eletrostática de espécies ionizadas.
- Formação de uma película protetora: os compostos com cadeia carbônica muito extensa se adsorvem na superfície metálica formando multicamadas, as quais independem das forças atrativas entre as moléculas do inibidor e o metal. Nestas camadas, formadoras da barreira física, predominam forças de atração entre as cadeias, interações dos elétrons π , dificultando o processo difusivo de íons e impedindo o contato entre solução/superfície metálica.
- Redução da reatividade do metal: na quimissorção ocorrem forças de ligação fortes, proporcionando elevada efetividade na inibição, não sendo necessário, portanto, que o inibidor se adsorva sobre toda a área do metal para impedir o ataque corrosivo. Este mecanismo leva em conta a adsorção das moléculas do inibidor sobre os sítios ativos do metal, reduzindo a velocidade das reações eletroquímicas nas regiões anódicas e/ou catódicas. Contudo, este tipo de ação protetora não altera o mecanismo das reações eletroquímicas envolvidas na interface metal/solução.
- Formação de espécies intermediárias que adsorvem na superfície metálica: estes produtos intermediários surgem com as reações ocorridas no catodo e anodo, podendo participar da formação de complexos que tendem a aumentar ou retardar a cinética do processo corrosivo.

2.6. Mecanismos dos processos de adsorção dos inibidores

Os processos de adsorção dos inibidores são influenciados pela natureza da carga disposta na superfície, pela estrutura química do inibidor, além da agressividade do meio, o que irá influenciar principalmente nas características da superfície do metal.

Em meios ácidos, o inibidor é adsorvido na superfície metálica livre de óxidos, impedindo as reações de evolução de hidrogênio nos sítios catódicos. Em meios neutros, o inibidor aumenta a camada passiva (filme de óxido) impedindo a ação dos íons agressivos. Segundo Guedes (1986), as principais interações entre o adsorvato (inibidor) e o adsorvente (superfície metálica) são a fisissorção (adsorção física) e a quimissorção (adsorção química) [25].

2.6.1. Adsorção física

A adsorção física, que é uma interação principalmente do tipo Van Der Waals, é um processo rápido (equilíbrio é atingido rapidamente) que decorre da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvato e o adsorvente.

Esse inibidor adsorvido fisicamente pode ser facilmente removido da superfície por ter interações fracas.

Na adsorção física não ocorre a quebra ou a realização de nenhuma ligação química, e assim a natureza química do adsorvato é inalterada [26]. Valores de entalpia de adsorção (ΔH_{ads}) menos negativos que -25 kJ mol^{-1} indicam uma adsorção física.

A adsorção eletrostática depende das características elétricas dos inibidores orgânicos, do valor do potencial ou carga do eletrodo e do tipo de ânion adsorvido presente no meio corrosivo. Além disso, o poder de inibição pode ter graus variáveis, de acordo com o tamanho da cadeia carbônica, a natureza e a posição dos anéis aromáticos substituintes (promovendo na molécula maiores centros de adsorção), elétrons π em triplas ligações ou duplas ligações conjugadas, grupos funcionais eletronegativos e a presença de heteroátomos como N, S e O [27-32].

2.6.2. Adsorção química

A adsorção química, também conhecida como quimissorção ou adsorção ativada, resulta de uma interação muito mais intensa entre a substância adsorvida e o adsorvente. Está relacionada com a capacidade de formação de ligações covalentes entre o átomo do inibidor e os orbitais disponíveis na rede cristalina do metal. As forças de valência têm participação nesse processo.

Uma determinada substância pode ser adsorvida fisicamente a baixas temperaturas e adsorvida quimicamente a temperaturas mais elevadas. Em temperaturas intermediárias, poderão ocorrer os dois processos simultaneamente. Logo, ΔH_{ads} é uma das maneiras de se diferenciar se a adsorção é física ou química [26]. Valores mais negativos que -40 kJ mol^{-1} indicam uma adsorção química.

2.7. Tioureias como inibidores de corrosão

Compostos contendo enxofre como, por exemplo, tioureias, tioéteres, sulfóxidos e mercaptanas, são frequentemente encontrados na composição de inibidores comerciais para corrosão em ácido clorídrico [23].

DIVAKARA e colaboradores [33] analisaram a polarização do aço-carbono em HCl 0,01 e 0,05 M na presença de N-benzil-N'-feniltioureia (BFTU) em diferentes concentrações e temperaturas. Foi observado que a eficiência de inibição dessa tioureia substituída aumenta com o aumento da concentração do inibidor para todas as temperaturas.

A Tabela 3 mostra o efeito de inibição de BFTU na corrosão do aço-carbono, estudado por técnica de polarização potencioestática.

Tabela 3: Inibição da corrosão do aço-carbono por BFTU em 0,01 N e 0,05 N em HCl em diferentes temperaturas, por Divakara et al.

		HCl 0,01 M			HCl 0,05 M		
T (°C)	C (ppm)	E _{corr} (mV)	Taxa Corrosão (mpy)	EI (%)	E _{corr} (mV)	Taxa Corrosão (mpy)	EI (%)
28	0	-598	61,7	--	-564	192	--
	25	-455	3,20	94,8	-474	4,05	97,9
	50	-449	2,96	95,2	-475	3,46	98,2
	75	-440	2,87	95,4	-472	2,88	98,5
	100	-438	3,03	95,1	-480	3,16	98,4
40	00	-604	105	--	-562	364	--
	25	-471	5,71	94,6	-483	9,10	97,5
	50	-450	5,34	94,9	-465	7,86	97,8
	75	-440	5,13	95,1	-470	6,69	98,2
	100	-437	5,34	94,9	-455	7,28	98,0
50	00	-606	186	--	-550	422	--
	25	-456	10,7	94,2	-481	11,9	97,2
	50	-440	10,2	94,6	-460	10,3	97,5
	75	-430	9,72	94,8	-438	9,71	97,7
	100	-433	9,97	94,6	-435	10,1	97,6

Os autores observaram através das curvas de polarização que houve um grande deslocamento do Potencial de Corrosão (E_{corr}) para valores mais positivos e uma drástica redução na densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e nos valores da taxa de

corrosão. Eles concluíram também que o deslocamento do potencial de corrosão no sentido positivo indica que BFTU atua como inibidor anódico.

A alta eficiência de inibição do BFTU pode ser atribuída à sua adsorção na superfície do metal. Os resultados mostram também que a taxa de corrosão aumenta mais rapidamente com o aumento da temperatura.

O aumento na taxa de corrosão com o aumento da concentração do ácido também é esperado porque a taxa de reação é mais rápida para altas concentrações do ácido, devido a um maior número de colisões de moléculas reagentes.

Para entender o mecanismo de inibição da corrosão, o comportamento da adsorção de adsorvatos orgânicos na superfície do metal deve ser conhecido. Com isso, DIVAKARA testou várias isotermas de adsorção, e o gráfico de $\theta \times \log C$ para diferentes concentrações do inibidor BFTU, onde θ é o grau de recobrimento da superfície, tendo observado uma linha reta, indicando que a adsorção do BFTU na superfície do aço-carbono obedece a Isoterma de adsorção de Temkin (Figura 1) [33].

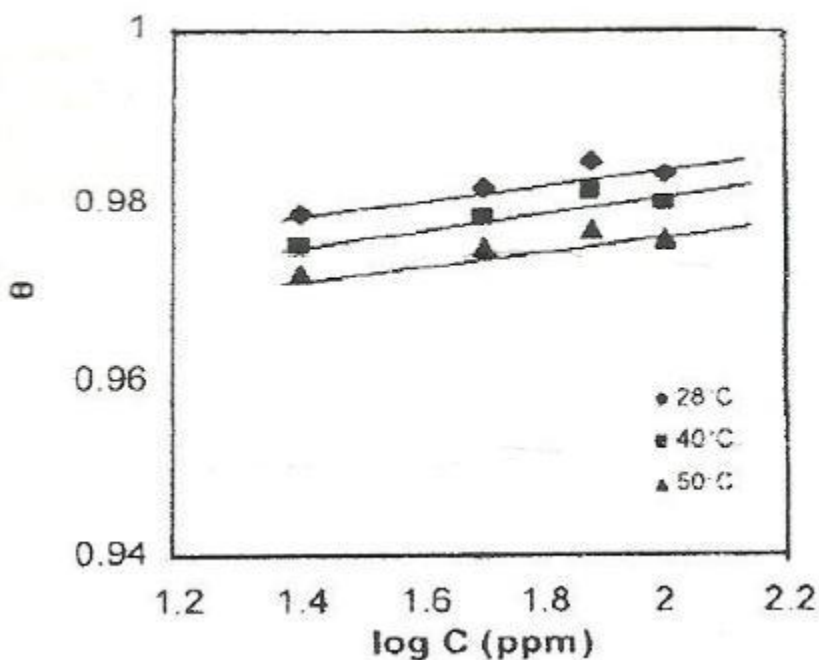


Figura 1: Ajuste da curva com os dados obtidos experimentalmente para a corrosão do aço-carbono em solução de HCl 0,05M na presença de BFTU para isoterma de adsorção de Temkin a diferentes temperaturas, por DIVAKARA et al.

Os autores afirmam que a ligação da molécula do inibidor de corrosão adsorvida na superfície do metal pode ser descrita em termos de conceitos de ácidos e bases duros e moles. Eles dizem ainda que a eficiência de inibição muda com a natureza dos substituintes, provavelmente por causa de interações mais fortes de adsorção decorrentes do aumento da densidade eletrônica devido a substituintes nucleofílicos ou eletrofílicos e que a eficiência de inibição também pode ser relacionada com o fator estérico.

Com esse estudo, os autores concluíram que BFTU é um eficiente inibidor anódico; o inibidor forma um filme quimissorvido na superfície do aço-carbono seguindo as isotermas de adsorção de Temkin; que a eficiência de inibição aumenta com a concentração da solução de ácido clorídrico e que o efeito protetor de BFTU não é perdido mesmo com o aumento da temperatura (acima de 50 °C) [33].

ERBIL *et al* [34] analisaram a corrosão do aço-carbono em solução de H₂SO₄ 0,1 M na presença de diversas tioureias: tioureia (TU), metiltioureia (MTU) e feniltioureia (FTU) em várias concentrações (1×10^{-4} , 1×10^{-3} e 1×10^{-2} mol L⁻¹). Os dados experimentais foram obtidos utilizando-se a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. O efeito da estrutura molecular sobre a eficiência de inibição na corrosão foi investigado por cálculos de Química Quântica *ab initio*.

Do diagrama de Nyquist, é possível observar que o inibidor mais eficiente é a feniltioureia e o menos eficiente é a tioureia. Os valores de resistência de polarização (R_p) aumentam à medida que as concentrações dos inibidores aumentam. As Figuras 2, 3 e 4 apresentam os diagramas de impedância obtidos experimentalmente pelos autores.

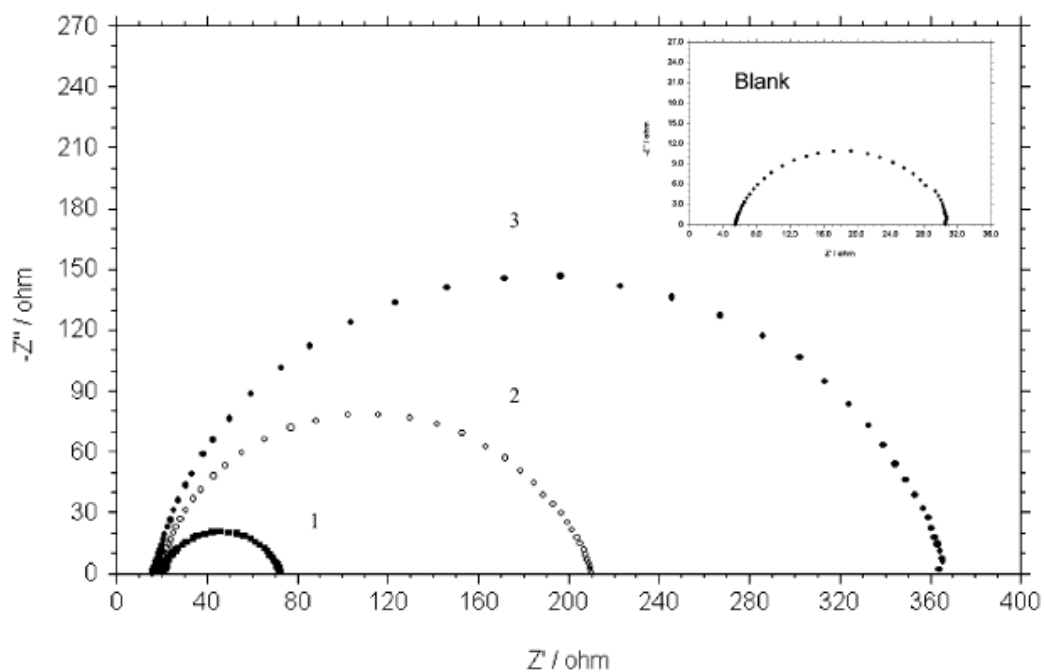


Figura 2: Diagrama de Nyquist para aço-carbono em solução H₂SO₄ + TU: (1)1x10⁻⁴ mol L⁻¹; (2)1x10⁻³ mol L⁻¹; (3)1x10⁻² mol L⁻¹, por ERBIL et al.

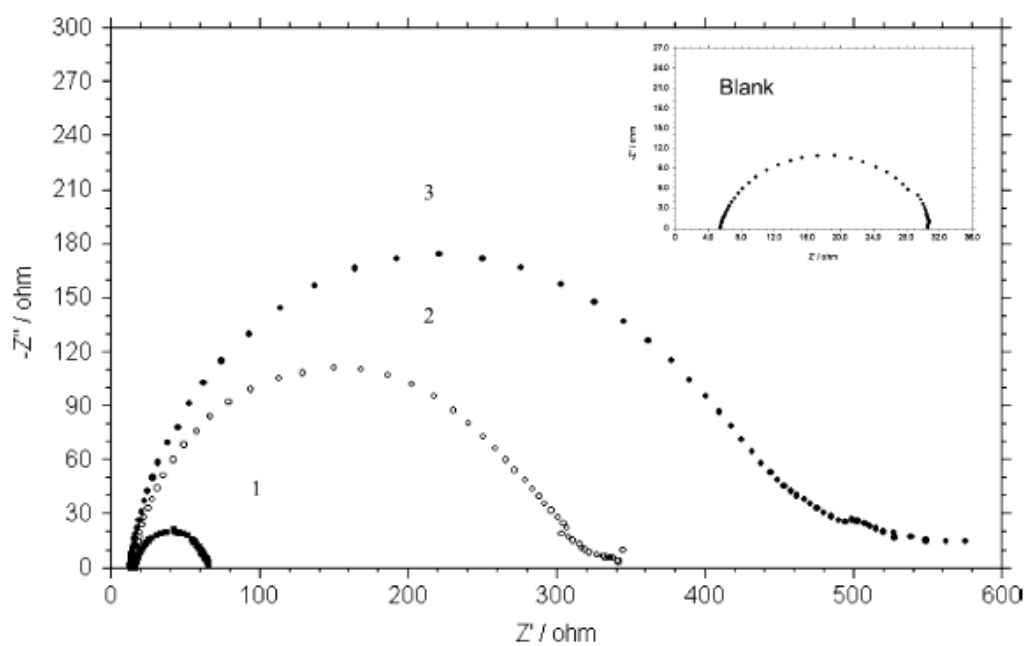


Figura 3: Diagrama de Nyquist para aço-carbono em solução H₂SO₄ + MTU: (1)1x10⁻⁴ mol L⁻¹; (2)1x10⁻³ mol L⁻¹; (3)1x10⁻² mol L⁻¹, por ERBIL et al.

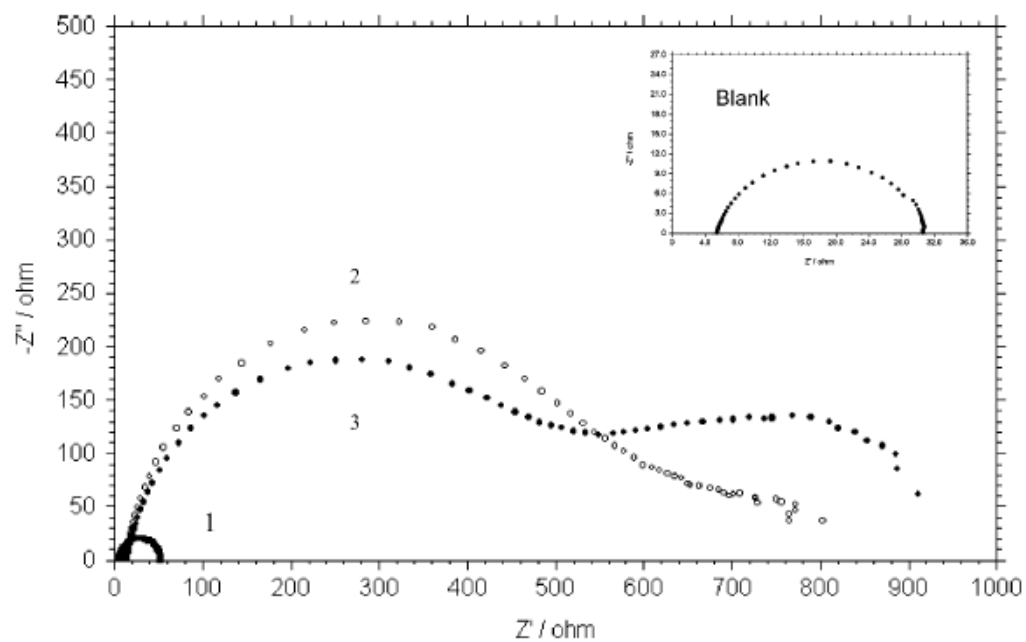


Figura 4: Diagrama de Nyquist para aço-carbono em solução H_2SO_4 + FTU: (1) $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (2) $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (3) $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, por ERBIL et al.

A Tabela 4 mostra o efeito de inibição de TU, MTU e FTU na corrosão do aço-carbono, estudado por técnica de EIS pelos autores.

Tabela 4: Parâmetros de impedância e eficiência de inibição para a corrosão do aço-carbono em H₂SO₄ com e sem adição de várias concentrações de TU, MTU e FTU, por ERBIL et al.

Molécula	Concentração do Inibidor (M)	E _{corr} vs. Ag/AgCl (V)	R _p (Ω)	C _{dl} (μF)	EI (%)
Branco	--	-0,526	25	137	--
TU	10 ⁻⁴	-0,532	52	53,3	51,9
	10 ⁻³	-0,521	192	39,0	87,0
	10 ⁻²	-0,511	351	31,6	92,9
MTU	10 ⁻⁴	-0,520	51	32,0	51,0
	10 ⁻³	-0,505	330	18,8	92,4
	10 ⁻²	-0,494	563	16,2	95,6
PTU	10 ⁻⁴	-0,520	49	86,5	49,0
	10 ⁻³	-0,497	788	7,86	96,8
	10 ⁻²	-0,454	896	8,37	97,2

Podem ser visto na Tabela 4, os valores de deslocamento do potencial de corrosão (E_{corr}) na direção positiva quando a concentração do inibidor aumenta. Os valores da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) diminuem com o aumento da concentração do inibidor. Essa mudança nos valores de C_{dl} foi causada pela substituição gradual de moléculas de água pela adsorção das moléculas orgânicas na superfície do aço-carbono, diminuindo a extensão da reação de dissolução do metal.

A substituição do átomo de hidrogênio (H) do grupamento amino -(NH₂) da tioureia (TU) pelo grupamento -(CH₃) e pelo fenil -(C₆H₅) leva a um aumento da eficiência de inibição. Cada inibidor usado no estudo feito por ERBIL, contém 1 átomo de S na sua estrutura. No entanto, o resto da estrutura da molécula pode afetar a

adsorção pela sua influência na densidade eletrônica do grupo funcional, e quanto maior for essa densidade, maior será o EI do inibidor.

Para investigar o efeito de substituintes no mecanismo de inibição e a eficiência de inibição dos inibidores estudados, os autores utilizaram alguns cálculos químicos quânticos.

As estruturas geométricas e quânticas dos inibidores TU, MTU e FTU foram calculadas pela otimização de ângulos de ligação e seus comprimentos.

A Figura 5 mostra as estruturas moleculares otimizadas dos inibidores.

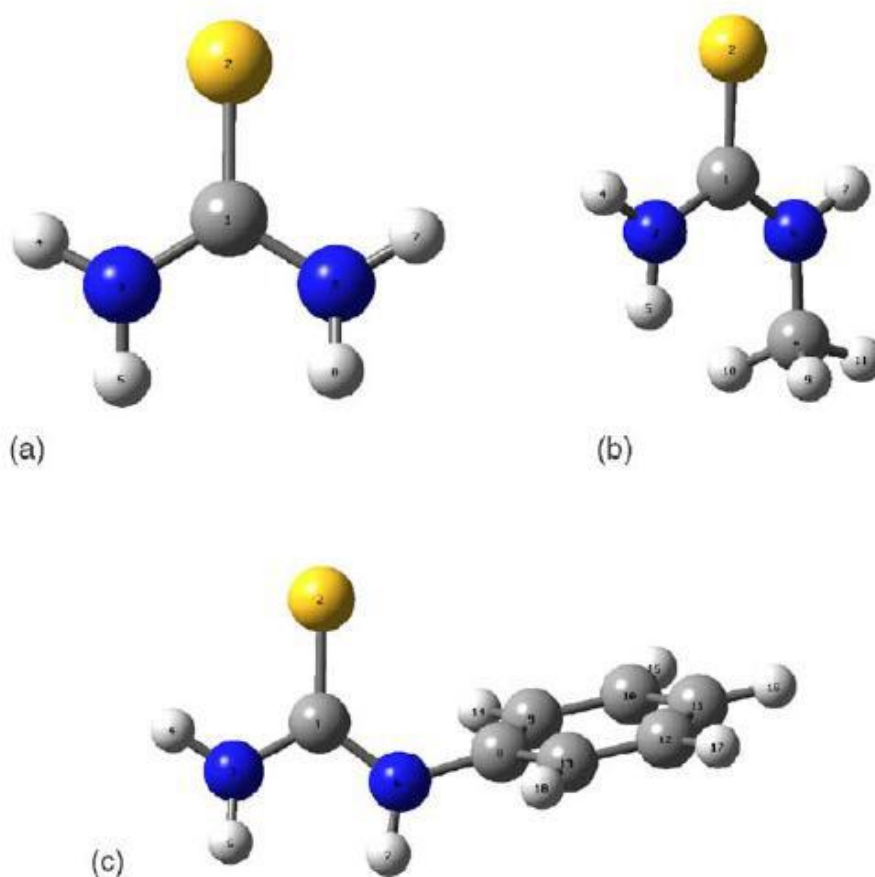


Figura 5: Estruturas moleculares otimizadas dos inibidores moleculares. (a) tioureia (TU); (b) metiltioureia (MTU); (c) feniltioureia (FTU), por ERBIL et al.

Dados do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO), diferença de energia LUMO-HOMO, volumes das moléculas e EI % foram obtidos pelos autores e são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Energia de HOMO, energia de LUMO, diferença de energia entre LUMO e HOMO, volumes das moléculas e EI (%), por ERBIL et al.

Molécula	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	$V (\text{\AA}^3)$	EI (%)
TU	-0,31345	0,15961	0,47306	83,470	92,9
MTU	-0,30475	0,16747	0,47222	103,72	95,6
FTU	-0,30356	0,13078	0,43434	168,57	97,2

E_{HOMO} frequentemente está associada com a capacidade da molécula de doar elétrons. Altos valores de E_{HOMO} são prováveis em indicar a tendência da molécula de doar elétrons para moléculas aceptoras com baixa energia, de orbitais moleculares vazios. Portanto, a energia do orbital molecular desocupado indica a habilidade da molécula em aceitar elétrons.

As energias HOMO das moléculas TU, MTU e FTU são correlacionadas com a porcentagem da EI medidas experimentalmente. EI não é correlacionada com as energias LUMO. Foram feitas correlações também entre o volume das moléculas e a porcentagem de EI, foi visto que a eficiência de inibição aumenta à medida que o volume das moléculas aumenta [34].

Inibidores orgânicos contêm pelo menos um grupamento polar com um átomo de N, S ou O, e cada um deles pode ser o centro de adsorção. As propriedades de inibição de cada composto dependem da densidade de elétrons em torno do centro de adsorção; quanto maior for a densidade eletrônica no centro, maior a eficiência de inibição. A Teoria do Orbital de Fronteira pode ser utilizada para prever os centros de adsorção da molécula do inibidor.

HOMOs da TU, MTU e FTU estão localizados nos orbitais P_z na parte de trás dos átomos. Todas as moléculas são planares e os elétrons π são transferidos dos orbitais P_z que são perpendiculares ao plano da molécula [34].

Os autores acharam valores mais altos de densidade do HOMO na vizinhança do átomo de S, indicando claramente que o centro nucleofílico é ele. Então, o metal se ligará facilmente ao S, ao invés de se ligar com N ou C.

De acordo com os estudos feitos pelos autores, é possível concluir que a substituição do átomo de H do grupamento amina da tioureia, pelo radical metil e fenil

causou um aumento na eficiência de inibição. Além disso, os autores usaram a teoria do orbital de fronteira e a distribuição de cargas para explicar o mecanismo de transferência de elétrons entre a molécula do inibidor e o metal (aço-carbono).

HOSSEINI *et al* [35] estudaram o efeito da inibição da corrosão do aço-carbono em meio de H₂SO₄ 0,5 M utilizando o composto N-metil,N'- piridiniltioureia (MPT), através de ensaios de perda de massa e por meio de curvas de polarização anódica e catódica.

Os testes de perda massa foram realizados à temperatura ambiente (25 °C) e a concentração do MPT variou de 40 a 100 mg L⁻¹. A Figura 6 mostra que a eficiência de inibição do composto estudado aumentou com o aumento da concentração do inibidor.

A eficiência de inibição do composto em questão foi calculada por HOSSEINI através da equação (1):

$$EI\% = \frac{1 - W_{inibidor}}{W} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

$W_{inibidor}$ = perda de massa do aço-carbono na solução com inibidor;

W = perda de massa do aço-carbono na solução sem inibidor.

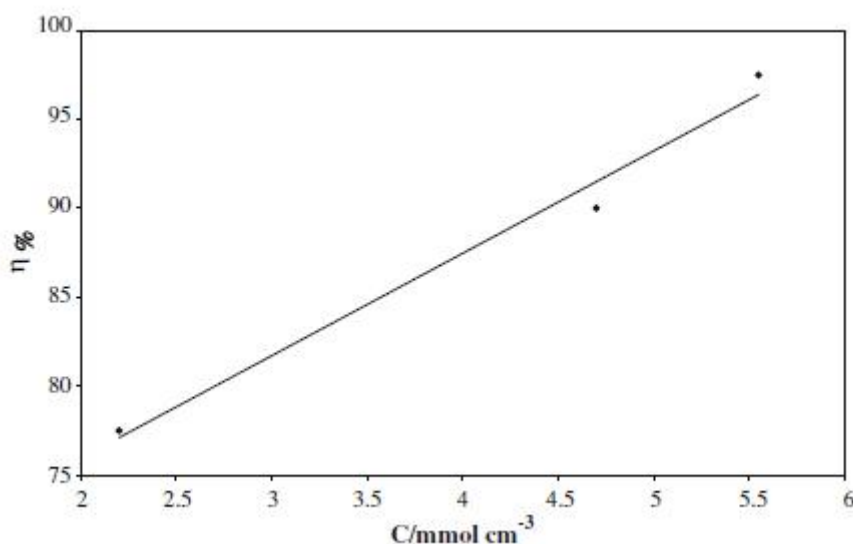


Figura 6: Variação da eficiência de inibição com diferentes concentrações de MPT, por HOSSEINI et al.

A Figura 8 mostra as curvas típicas de polarização potenciodinâmica para aço carbono, em solução de H_2SO_4 0,5 M na ausência e presença de MPT em diferentes concentrações (40, 80 e 100 mg L^{-1}), à temperatura ambiente (25 °C).

De acordo com a Tabela 6 e Figura 7, pode-se observar que tanto a densidade de corrente anódica, quanto a densidade de corrente catódica, foram diminuídas indicando que o MPT suprimiu ambas as reações anódica e catódica. Os autores sugerem que esse fenômeno pode ser devido à existência do anel fenila com elevada densidade de elétrons.

Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos do aço-carbono em H_2SO_4 0,5M sem e com diferentes concentrações de MPT a 25 °C, por HOSSEINI et al.

Concentração (mg L^{-1})	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{corr} vs. SCE (mV)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	θ	EI
0	891	-510	83	141	--	--
40	251	-515	43	112	0,718	71,8
80	100	-500	54	109	0,887	88,7
100	31,6	-490	63	108	0,964	96,4

Observa-se, também, que as constantes de Tafel β_a e β_c permaneceram praticamente inalteradas na presença de MPT, o que pode ser um indicativo de que o inibidor atuou pelo bloqueio dos sítios de reação da superfície do metal, sem alterar os mecanismos de reação anódica e catódica.

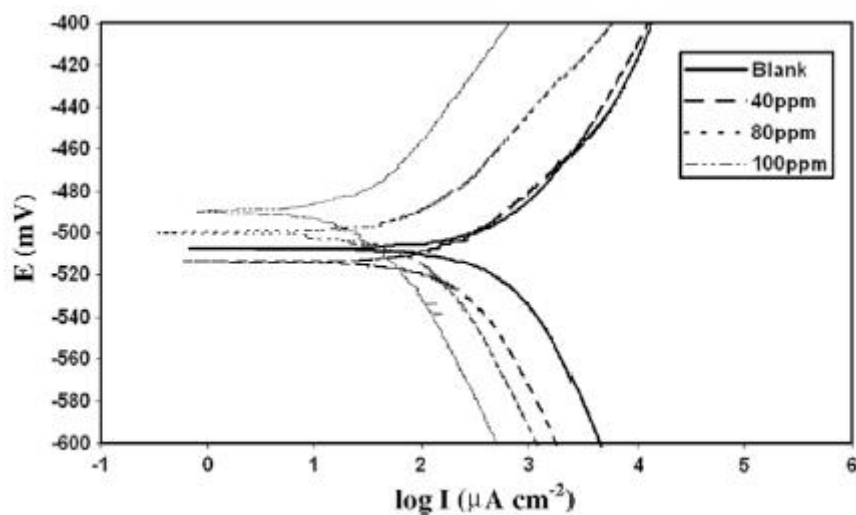


Figura 7: Curvas de polarização do aço-carbono em H_2SO_4 contendo diferentes concentrações de MPT, por HOSSEINI et al.

HOSSEINI investigou, também, o efeito da temperatura na corrosão do aço-carbono em meio H_2SO_4 0,5 M na presença e ausência do MPT. Através das curvas de polarização (Figuras 8 e 9) foi observado que o aumento na temperatura leva a um aumento da taxa de corrosão do metal.

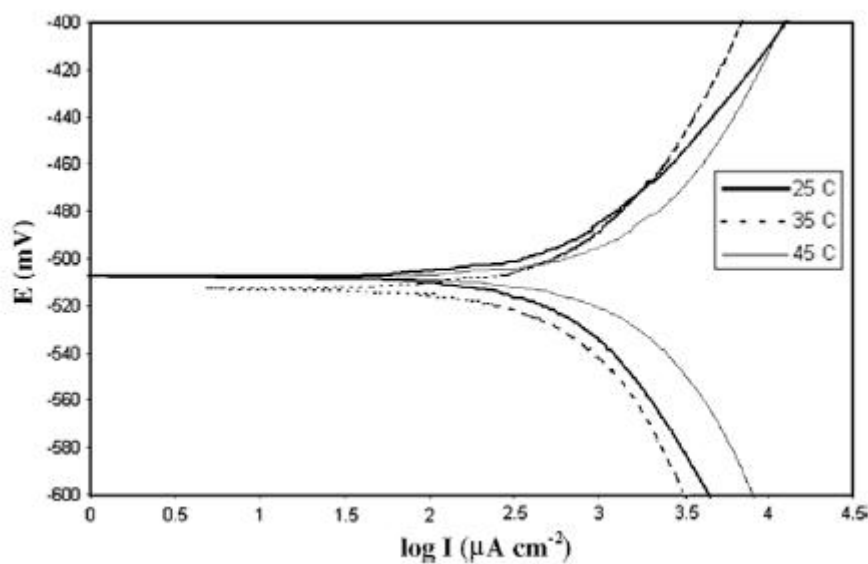


Figura 8: Efeito da temperatura nas curvas anódicas e catódicas para aço-carbono em H_2SO_4 0,5 M, por HOSSEINI et al.

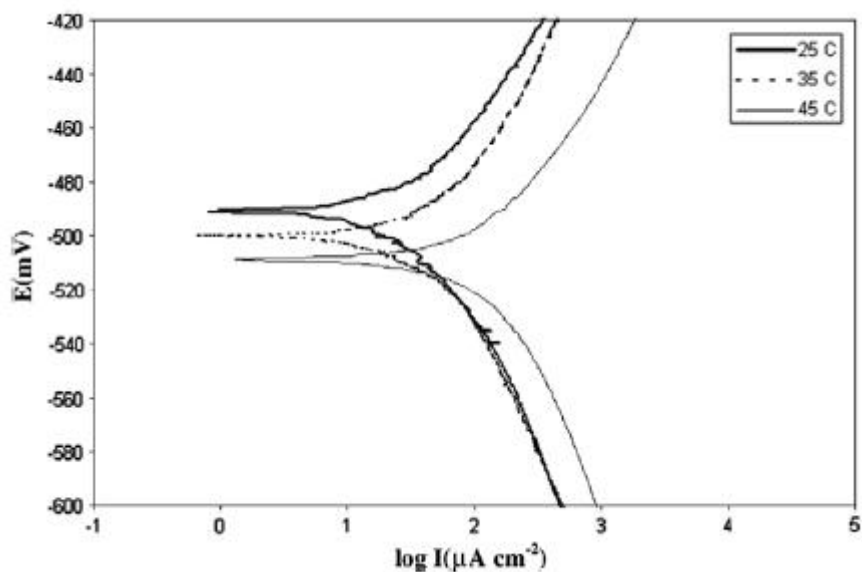


Figura 9: Efeito da temperatura nas curvas anódicas e catódicas para aço-carbono em H_2SO_4 0,5 M + 100 mg L^{-1} , por HOSSEINI et al.

Os resultados obtidos para o ensaio variando a temperatura estão resumidos na Tabela 7.

Tabela 7: A influência da temperatura nos parâmetros eletroquímicos do eletrodo do aço-carbono imerso em H_2SO_4 0,5M sem e com MPT 100 mg L^{-1} , por HOSSEINI et al.

	Ausência do Inibidor		Presença do Inibidor (100 mg L^{-1})		EI (%)
T (°C)	E_{corr} vs. SCE (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{corr} vs. SCE (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	
25	-510	891	-490	31,6	96,4
35	-515	1023	-500	41,7	95,3
45	-515	1670	-515	125	88,5

As moléculas do inibidor podem ser adsorvidas na superfície do metal através da transferência de elétrons das espécies adsorvidas até o orbital vazio de menor energia no metal para formar um tipo de ligação coordenada [35].

Os elétrons π do sistema do MPT, possivelmente, coincidem com o orbital d vazio da superfície do ferro (resultando numa interação forte $d\pi$ - $p\pi$) [35].

3. Objetivo

O principal objetivo deste trabalho é investigar o efeito inibidor da tioureia (TU) e de seus derivados dissustituídos N,N'-dibenziltioureia (DBTU) e N-benzil, N'-feniltioureia (BFTU) na corrosão do aço-carbono 1020, em meio corrosivo de HCl 1 mol L⁻¹. Posteriormente, o efeito inibidor destas tioureias foi comparado com o do inibidor comercial BJ CI-11, utilizado em meio ácido pela empresa PETROBRAS para conter o problema da corrosão do aço-carbono em meio ácido. Para isso, foram utilizadas técnicas eletroquímicas de curvas de polarização anódica e catódica e de impedância eletroquímica, bem como ensaios de perda de massa em diferentes temperaturas.

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

O material utilizado para este estudo foi a liga aço-carbono ASTM 1020. A Tabela 8 apresenta a composição química do aço-carbono estudado.

Tabela 8: Composição química do aço-carbono ASTM 1020.

Aço-Carbono	C	Mn	P	S	Fe
% em massa	0,18	0,30	0,04	0,05	97-99

4.1.1. Célula Eletroquímica

Para todos os ensaios eletroquímicos foi empregada uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos: corpo de prova de aço-carbono ASTM 1020 embutido em resina, como eletrodo de trabalho; eletrodo de calomelano saturado (ECS), como eletrodo de referência; e um fio de platina de grande área superficial (0,5 mm de espessura) como contra-eletrodo. O volume da célula foi de aproximadamente 100 mL.

4.1.2. Eletrodos utilizados

Os corpos de prova do aço-carbono ASTM 1020 foram cortados com uma área de aproximadamente 1 cm². Para obter contato elétrico, foi necessário colar um fio de cobre no aço. Após tal procedimento a placa de aço foi embutida em resina epóxi. O embutimento foi feito de modo a só se expor uma das faces do metal. A área superficial do metal foi lixada em uma politriz Aropol 2V, marca Arotec utilizando-se lixas d'água de diferentes granulometrias: 320, 600, 1000, 1500 e 2000 mesh. Após este processo, o corpo-de-prova foi lavado com água destilada para retirar qualquer resíduo proveniente da lixa e posteriormente com acetona no intuito de desgordurar a superfície metálica.

Posteriormente o corpo de prova foi seco em jato de ar quente. Para evitar a formação de frestas entre o metal e o epóxi, aplicou-se uma fina camada de esmalte sintético.

4.1.3. Reagentes

Todos os reagentes utilizados nesse trabalho são de pureza analítica. As soluções foram preparadas a partir de água destilada.

As tioureias foram previamente solubilizadas em acetona, uma vez que são pouco solúveis em meio aquoso. O volume final de acetona em cada solução preparada foi de 3%.

O meio corrosivo foi preparado a partir do ácido clorídrico P.A (Merck). A solução aquosa de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} foi utilizada uma vez que o meio ácido é utilizado em banhos de decapagem ácida no setor industrial.

A tioureia estudada é comercial e é proveniente do fabricante Sigma-Aldrich.

4.1.4. Inibidores

As tioureias analisadas neste trabalho foram cedidas pelo grupo da professora Lúcia Sequeira (IQ/UFRJ). Recentemente, VIANA [36] desenvolveu uma metodologia sintética eficiente, baseada em princípios da Química Verde, para o preparo de diferentes benziltioureias, a partir de sementes de mamão papaia, consideradas rejeito. O isotiocianato de benzila (BITC), extraído de sementes trituradas de mamão papaia, foi o material de partida utilizado na síntese dos inibidores do tipo N-benziltioureia (DBTU e BFTU), estudados neste trabalho.

As estruturas dos compostos analisados são mostradas nas Figuras 10, 11 e 12.

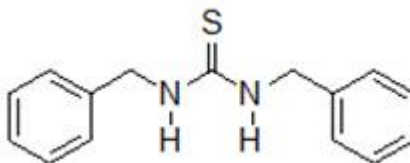


Figura 10: Estrutura da DBTU.

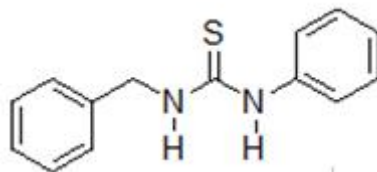


Figura 11: Estrutura da BFTU.

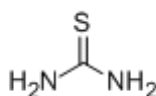


Figura 12: Estrutura da TU.

Idealmente, uma síntese deve levar à molécula desejada a partir de materiais de partida de baixo custo, facilmente obtidos, de fonte renovável, em uma única etapa, simples e ambientalmente aceitável, que se processe rapidamente e em rendimento quantitativo. Além disso, o produto precisa ser separado da mistura da reação com elevada pureza. Obviamente que esta situação é muito difícil de conseguir, entretanto, os esforços devem ser realizados no sentido de buscar esta situação ideal [36].

No estudo feito por VIANA, utilizando os extratos obtidos das sementes via destilação por arraste de vapor para a obtenção de tioureias, foi desenvolvida uma “metodologia sintética verde”, descrita a seguir:

Sementes de mamão papaia (obtidos nos mercados do Rio de Janeiro) foram armazenadas à baixa temperatura (-18°C). No momento de sua utilização, estas foram descongeladas, tratadas para retirada de sua sarcotesta e pesadas em porções de 250g (peso úmido). As sementes de cada uma dessas porções foram trituradas em gral e adicionadas a um balão de fundo redondo de 2L. Em seguida, a esse balão foram adicionados 800 mL de água destilada, dando início ao processo extrativo. O destilado foi recolhido em um balão contendo 80 mL de hexano, sendo a fase aquosa posteriormente extraída com mais 20 mL de hexano. Em seguida, essas duas fases hexânicas foram reunidas, obtendo-se 100 mL de solução contendo o óleo extraído

(cerca de 250 mg de BITC após evaporação). Essa mesma solução foi utilizada no preparo das duas N-benziltiourea (DBTU e BFTU). A seguir, a figura abaixo ilustra a aparelhagem de destilação utilizada neste processo (Figura 14). A destilação foi mantida por cerca de 2 h e 20 min. Após esse período, observa-se que o destilado deixa de ser obtido sob a forma de uma emulsão (aspecto turvo), o que indicaria o término da co-destilação do óleo vegetal [36].

O óleo incolor obtido (~250 mg) foi inicialmente analisado por RMN ^1H (Figura 15), indicando somente a presença do BITC (Figura 13). A análise por CG/EM (Figura 16), deste mesmo óleo, mostrou que o isotiocianato de benzila está presente no óleo na percentagem de 94,1%.

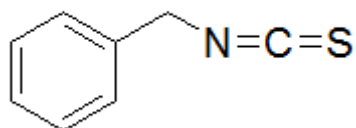


Figura 13: Estrutura do Isotiocianato de Benzila (BITC).

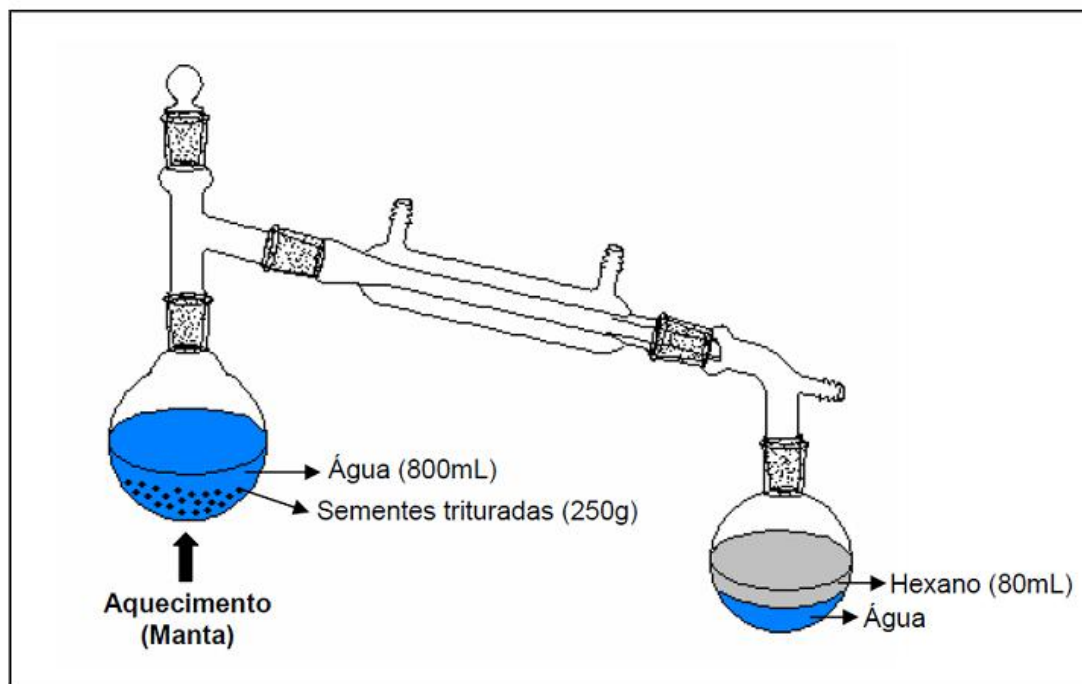


Figura 14: Aparelhagem de destilação por arraste de vapor utilizada para a extração do óleo das sementes de mamão papaia, por VIANA et al.

Espectro de RMN ^1H do óleo bruto (240mg) extraído via arraste de vapor

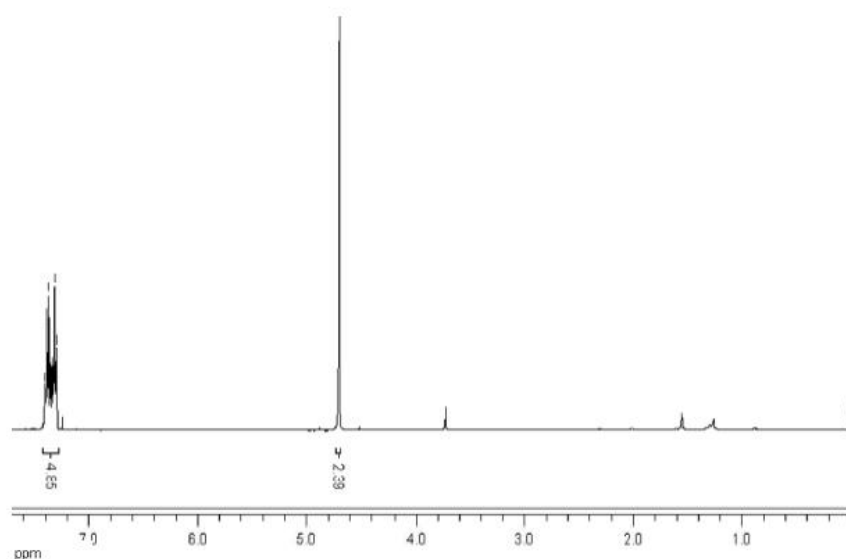


Figura 15: Espectro de RMN ^1H reconstruído do extrato de sementes de mamão papaia obtido através da destilação por arraste de vapor, por VIANA et al.

Cromatograma de massas reconstruído deste mesmo óleo bruto

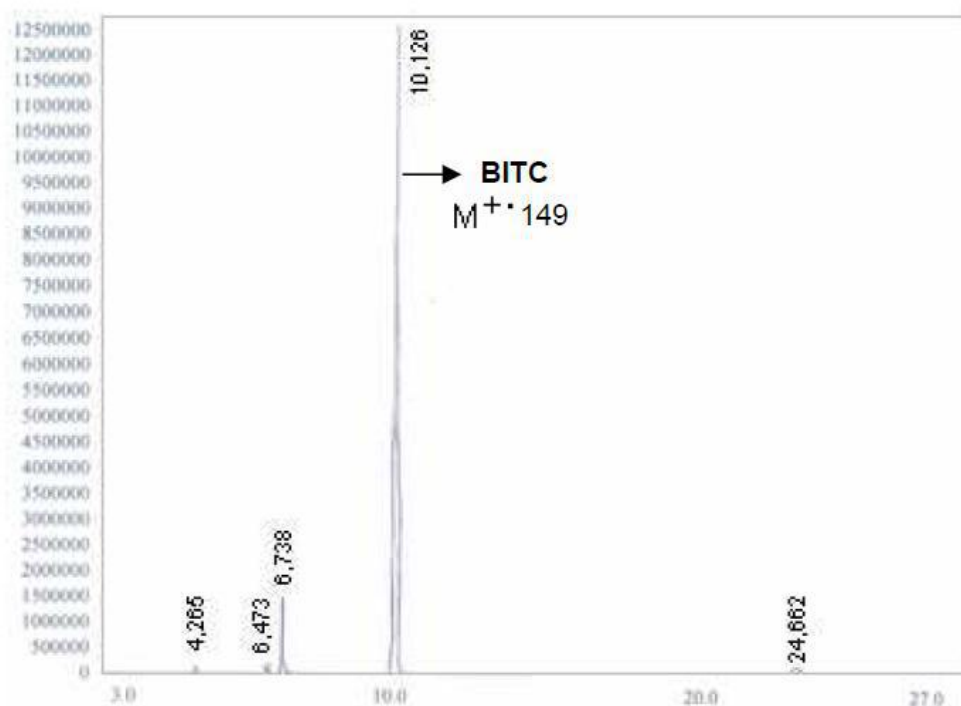


Figura 16: Cromatograma de massas reconstruído do extrato de sementes de mamão papaia obtido através da destilação por arraste de vapor, por VIANA et al.

A reação de preparo das diferentes N-benziltioureas depende da nucleofilicidade da amina empregada. A solução de BITC em hexano ou em outro solvente (CH_2Cl_2 ou *tert*-butanol no caso do uso de aminas menos nucleofílicas) é colocada para reagir com a respectiva amina, sob temperatura ambiente ou refluxo. Após o fim da reação, as tioureas obtidas precipitaram no meio reacional, permitindo o isolamento do produto simplesmente através da filtração.

Essa metodologia descrita acima foi utilizada no preparo das tioureas N,N'-dibenziltiourea e N-benzil,N'-feniltiourea (Figura 17; Tabela 9).

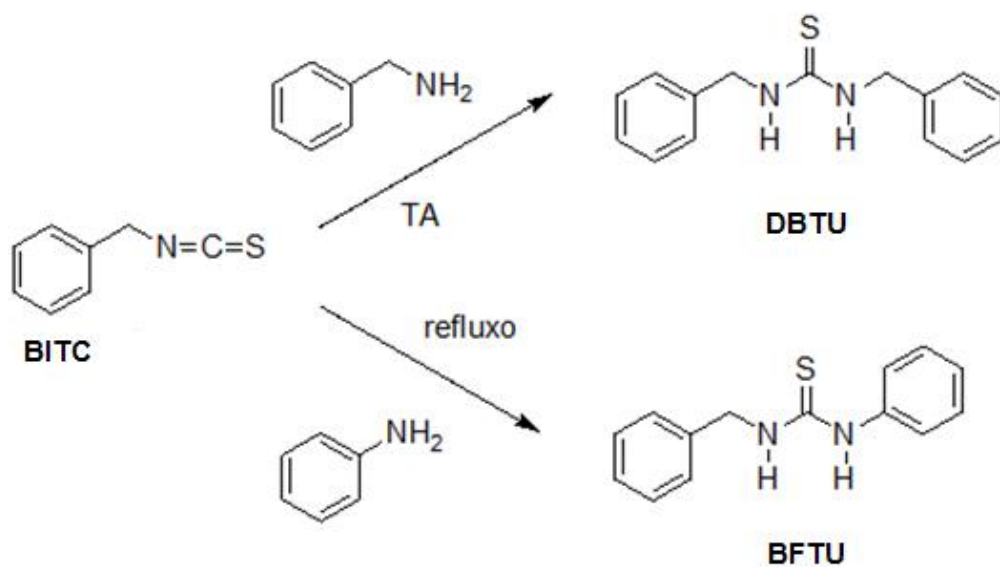


Figura 17: Preparo das tioureias substituídas DBTU e BFTU a partir de BITC.

Tabela 9: Tioureias sintetizadas a partir de extratos de sementes de mamão papaia, obtidos via destilação por arraste de vapor, por Viana et al.

Tioureias	Temperatura (°C)	Tempo	Ponto de Fusão
	Refluxo	14,0 h	152-153 °C (p.f. _{lit} : 153)
	Temperatura ambiente	2,0	147-148 °C (p.f. _{lit} : 147-148)

4.2. Metodologia

4.2.1. Ensaios realizados para o desenvolvimento deste estudo

- Medidas de potencial de corrosão (E_{corr});
- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE);
- Curvas de Polarização anódicas e catódicas;
- Ensaios de perda de massa.

4.2.2. Ensaios de imersão total (perda de massa)

Para os ensaios de perda de massa foram preparados corpos de prova retangulares com dimensões de aproximadamente 12 cm^2 .

Os ensaios de medida de perda de massa foram realizados em meio HCl 1 mol L^{-1} na ausência e presença de derivados de tioureia nas concentrações de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, bem como também na presença do Inibidor comercial BJ CI-11 (Lote B8SF 0552) na concentração de 250 mg L^{-1} e de tioureia (TU), também na mesma concentração. As peças metálicas foram imersas de forma estática, sem agitação ou substituição da solução ao longo do tempo. Antes da pesagem da massa inicial em balança analítica com precisão de $0,0001 \text{ mg}$, mediu-se a área dos corpos de provas, que foram imediatamente tratados superficialmente com lixas d'água de diferentes granulometrias: 100, 320, 600, 1000 e 2000 mesh, utilizando-se uma politriz Aropol 2V (Arotec) e, em seguida, lavados com água destilada, desengraxados com álcool e acetona e secos em corrente de ar quente.

Os ensaios foram realizados em triplicata e os tempos de imersão foram de 24, 48 e 72 horas em temperatura ambiente.

Posteriormente, também foram realizados ensaios em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$) por 2 horas para a concentração de 250 mg L^{-1} para todos os compostos estudados. A massa inicial foi obtida nos respectivos tempos de imersão após os corpos de prova serem lavados com água destilada, álcool e acetona em jato de ar quente.

A eficiência de inibição foi calculada (EI%) a partir dos resultados dos ensaios de perda de massa, equação (2).

$$EI\% = \frac{\Delta m_o - \Delta m_i}{\Delta m_o} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

Δm_o é a perda de massa do corpo de prova na solução sem inibidor;

Δm_i é a perda de massa do corpo de prova na solução com inibidor.

A partir da variação de perda de massa dos corpos de prova nos ensaios de perda de massa variando a temperatura, é possível calcular a energia de ativação da dissolução metálica com e sem inibidor. Basta traçar uma curva $\log W_{\text{corr}} \times 1/T$ e a Energia de ativação poderá ser calculada a partir da equação de Arrhenius (3):

$$\log W_{\text{corr}} = \frac{-E_a}{2,303RT} + \log A \quad (\text{Equação 3})$$

onde

W_{corr} = taxa de corrosão ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)

R = constante dos gases (J/K mol)

T = temperatura (K)

A = constante pré-exponencial

4.2.3. Ensaios eletroquímicos

Todas as análises foram realizadas à temperatura ambiente e em meio naturalmente aerado. Foram feitos ensaios de impedância eletroquímica (Z_{AC}) e curvas de polarização anódica e catódica em um potenciostato/galvanostato modelo AUTOLAB PGSTAT 128N controlado pelo programa FRA, que permite aquisição de dados de Impedância eletroquímica, e pelo programa GPES, para aquisição de dados de

curvas de polarização e medida de potencial de circuito aberto. Cada um dos experimentos foi repetidos 3 vezes, para garantir a reprodutibilidade.

4.2.4. Medida do potencial de circuito aberto

Após o tratamento superficial do corpo de prova, descrito anteriormente, o aço foi imerso na solução do meio corrosivo, com e sem os inibidores, e o potencial de circuito aberto foi obtido em função do tempo. Admitiu-se como potencial de corrosão, o potencial obtido após permanecer em valor quase constante, com variação de +/- 5 mV após cerca de 1 hora.

4.2.5. Curvas de Polarização

As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do substrato no aço, foram obtidas na célula eletroquímica previamente descrita, variando-se o potencial de - 500 mV a + 250 mV, em relação ao potencial de circuito aberto com velocidade de varredura igual a 1mV s^{-1} .

A partir das curvas de polarização é possível obter informações como densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e as constantes de Tafel anódica e catódica (β_a e β_c). A partir dos dados de j_{corr} é possível calcular a eficiência de inibição (EI%) do inibidor, utilizando-se a equação 4:

$$\%EI = \frac{j_{\text{corr},o} - j_{\text{corr}}}{j_{\text{corr},o}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

onde:

$j_{\text{corr},o}$ = densidade de corrente de corrosão do aço ao carbono na solução sem inibidor;

j_{corr} = densidade de corrente de corrosão do aço ao carbono na solução com inibidor.

4.2.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos no meio corrosivo com e sem a presença dos inibidores.

Aplicou-se uma perturbação senoidal de potencial com amplitude de 10 mV numa faixa de frequência de 100 kHz a 4 mHz após 1 hora de imersão do eletrodo na solução. A eficiência de inibição foi calculada (EI%) a partir da resistência de polarização (R_p), conforme pode ser visto na equação 5.

$$\% EI = \frac{R_{p,o} - R_p}{R_p} \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

onde:

$R_{p,o}$ = Resistência de polarização do aço carbono na solução sem inibidor;

R_p = Resistência de polarização do aço carbono na solução com inibidor.

Além da resistência de polarização, é possível obter do diagrama de Nyquist a frequência máxima ($f_{\text{máx}}$) do arco capacitivo (Figura 8) e a partir dela obter a capacitância da dupla-camada (C_{dl}) para o aço-carbono imerso na solução com e sem inibidor utilizando a equação (6).

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{\text{máx}} R_p} \quad (\text{Equação 6})$$

4.2.7. Isotermas de adsorção

A variação do grau de recobrimento (θ) de uma superfície, mediante a concentração do adsorvato, a uma temperatura constante, é denominada de isoterma de adsorção. Por definição, θ representa o grau de superfície metálica recoberta pelo adsorvato [37].

As isotermas de adsorção testadas estão na Tabela 10, sendo referentes aos processos de interação entre os inibidores e a superfície metálica. Curvas relacionando o

grau de recobrimento da superfície (θ), em função da concentração do inibidor, foram traçadas, calculando-se os valores de θ a partir dos valores de R_p obtidos nos diagramas de impedância eletroquímica, segundo a equação 7:

$$\theta = \left(\frac{R_p - R_{p,o}}{R_p} \right) \quad (\text{Equação 7})$$

Tabela 10: Equação das isotermas avaliadas.

Isoterma	Equação	Eixos do gráfico
Langmuir	$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (8)$	C/θ versus C
Temkin	$\log \frac{\theta}{(1-\theta)C} = \log K_{ads} + g\theta \quad (9)$	$\log(\theta/C)$ versus θ
Frumkin	$\log \frac{\theta}{C} = \log K_{ads} - g\theta \quad (10)$	$\log \theta/(1-\theta)$ versus θ

onde:

θ é o grau de recobrimento;

C é a concentração do inibidor;

K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção;

g é o grau de interação entre as moléculas adsorvidas.

A isoterma mais antiga e simples é a proposta por Langmuir, em 1916, baseada nas premissas abaixo [38,39]:

- ✓ Os sítios de adsorção podem estar vazios ou com apenas uma molécula de adsorvato (monocamada);
- ✓ Todos os sítios possuem a mesma energia de ativação para adsorção;
- ✓ Não existe interação entre as moléculas;
- ✓ O calor de adsorção é independente da cobertura da fase sólida;
- ✓ Há equilíbrio dinâmico no processo de adsorção e desorção.

Em sistemas nos quais existe, por exemplo, atração ou repulsão entre as moléculas do adsorvato, assim como tipos diferentes de sítios de adsorção com conformações e energias de ligação distintas, torna-se necessário o uso de outras isotermas que descrevam o sistema em condições mais reais que a isoterma de Langmuir, como as isotermas de Frumkin, Temkin e Flory-Huggins.

A partir das equações das isotermas é possível obter-se o valor da constante de equilíbrio de adsorção (K_{ads}), o que leva ao cálculo da energia livre de adsorção (ΔG^o_{ads}), mediante a equação 11 [40].

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G^o_{ads}}{RT}\right) \quad (\text{Equação 11})$$

O valor de 55,5 refere-se à concentração da água em mol/L, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura termodinâmica. Neste trabalho a constante de equilíbrio adotada no cálculo do ΔG^o_{ads} será proveniente da isoterma de Langmuir, visto ser esta a mais consistente com a forma usual de constante de equilíbrio.

5. Resultados e Discussões

Nesta parte do trabalho são apresentados os resultados provenientes da obtenção da caracterização dos inibidores e sua atuação no processo da corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹ + 3% acetona. Para isso, foram realizados ensaios eletroquímicos e gravimétricos para avaliação da ação inibidora dos diferentes compostos.

5.1. Caracterização das tioureias substituídas

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) foram obtidos a 400 MHz no aparelho Bruker 400, utilizando-se o tetrametilsilano (TMS) como referência interna, em temperatura ambiente. Os valores de deslocamento químico

(δ) foram referidos em parte por milhão (ppm) em relação ao TMS e os valores das constantes de acoplamento (J) foram referidos em Hertz (Hz). As multiplicidades dos sinais estão descritas do seguinte modo: s = simpleto; d = duplete; t = tripleto; q = quarteto; m = multipleto; sl = sinal largo [31].

5.1.1. Caracterização da N-benzil, N'-feniltiourea (BFTU)

A Figura 18 apresenta o espectro de RMN ^1H do Inibidor N-benzil, N'-feniltiourea, obtido por VIANA.

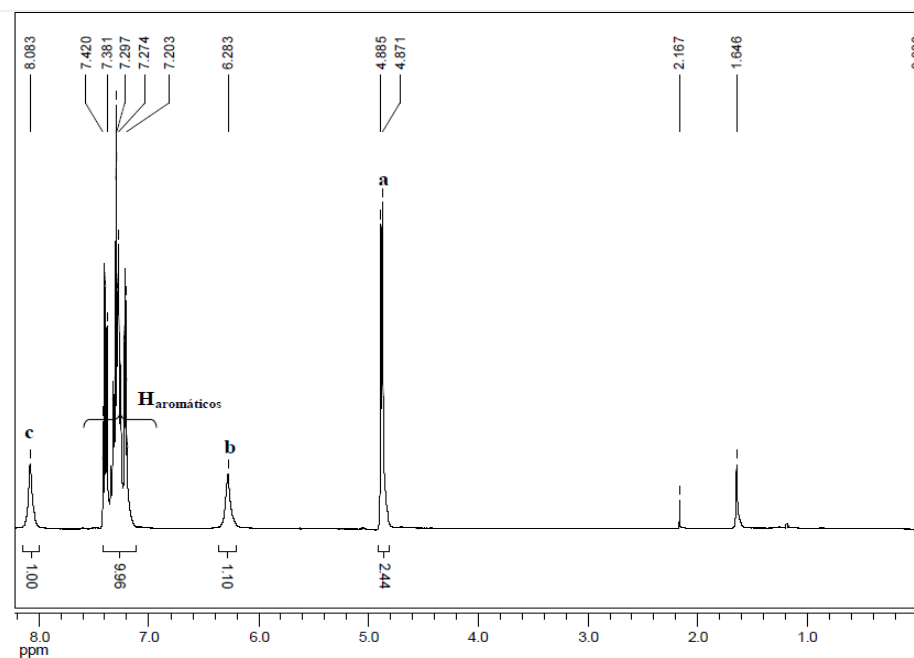
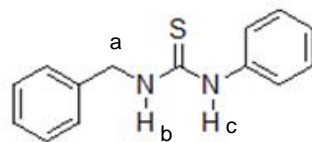


Figura 18: Espectro de RMN ^1H do composto BFTU.

A Figura 19 apresenta o espectro de Infravermelho da BFTU:

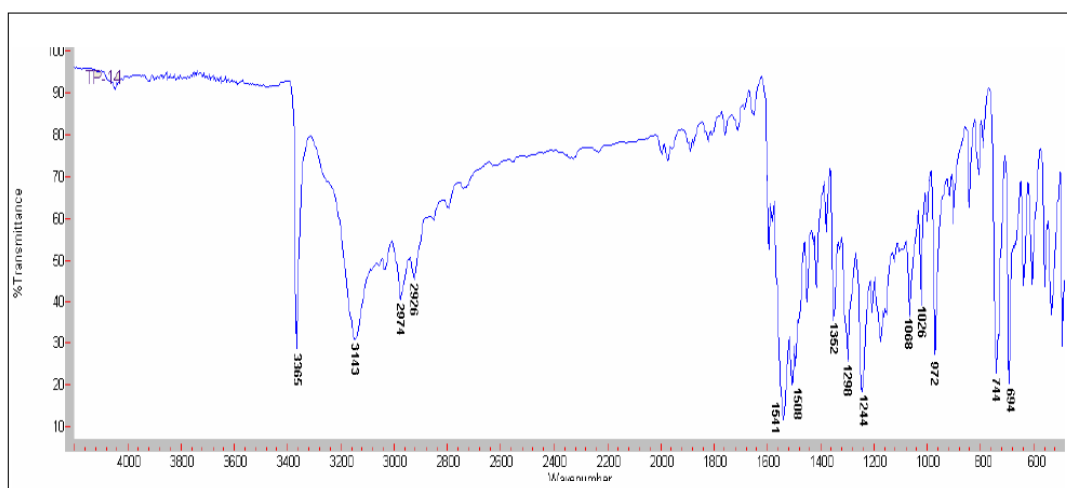


Figura 19: Espectro de infravermelho obtido para o composto BFTU.

5.1.2. Caracterização da *N,N'*-dibenziltiourea (DBTU)

A Figura 20 apresenta o espectro de RMN ^1H do Inibidor *N,N'*-dibenziltiourea obtido por VIANA:

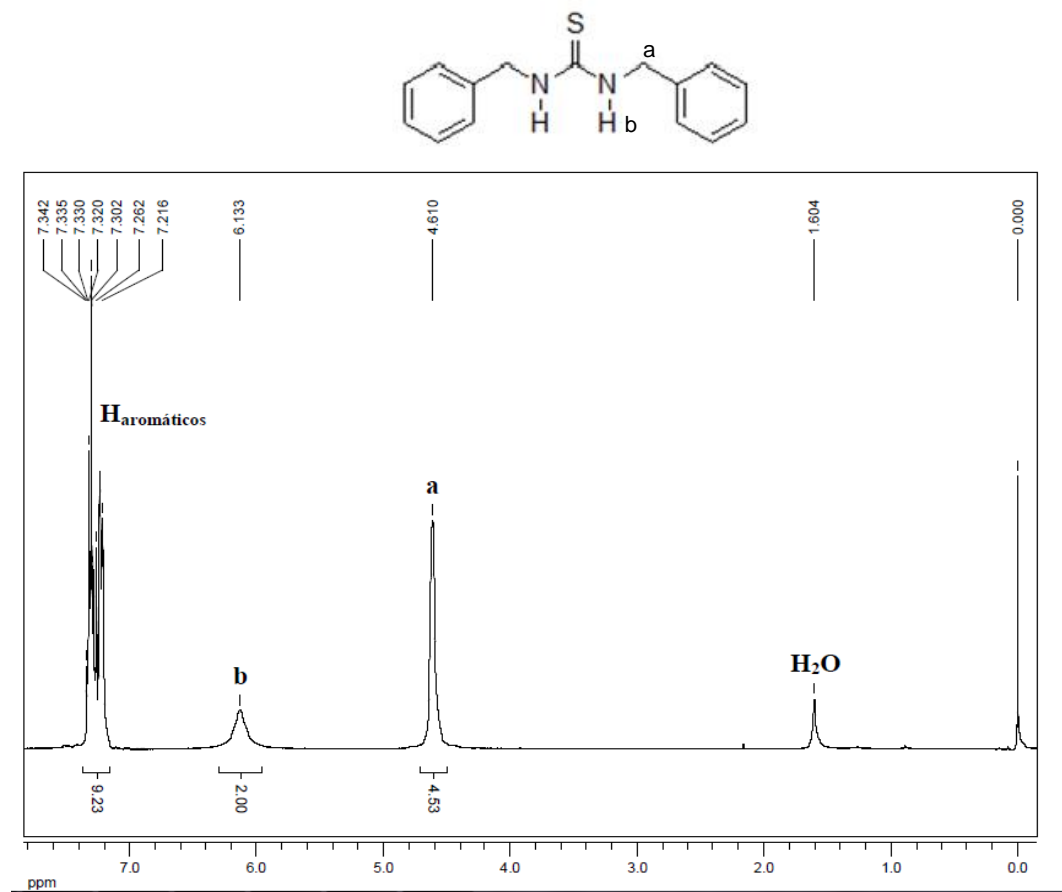


Figura 20: Espectro de RMN ^1H do composto DBTU.

A Figura 21 apresenta o espectro de Infravermelho da DBTU:

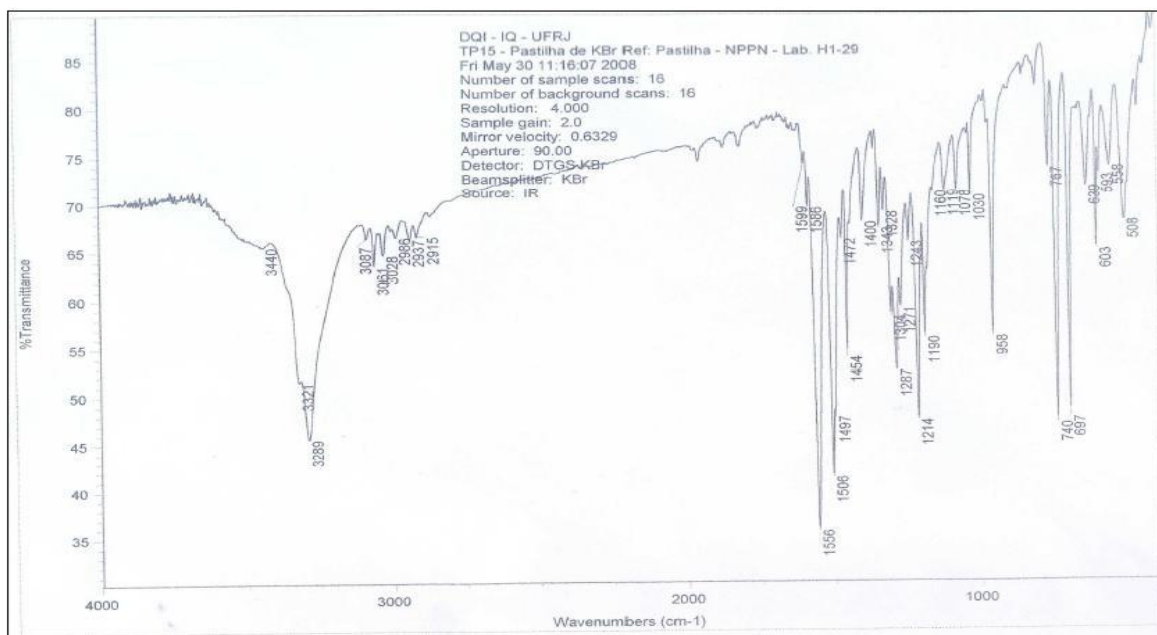


Figura 21: Espectro de infravermelho obtido para o composto DBTU.

5.2. Ensaios Eletroquímicos: caracterização da atuação dos compostos de tioureia e comparação da eficiência de inibição desses compostos com o inibidor comercial (IC)

Os ensaios eletroquímicos foram realizados após uma hora de imersão do corpo de prova na solução de HCl 1 mol L⁻¹ + 3% acetona, na ausência e presença dos inibidores estudados, no intuito de atingir a estabilização do potencial de circuito aberto. A seguir são mostradas as curvas de polarização anódicas e catódicas, obtidas.

5.2.1. Curvas de polarização anódica e catódica

5.2.1.1. *N,N'*-dibenziltioureia (DBTU)

A Figura 22 apresenta os resultados obtidos para a tioureia DBTU, que se comporta como inibidor misto, pois inibiu as reações anódica da dissolução metálica e

catódica da redução do próton H^+ . É importante destacar que a N,N'-dibenziltiourea (DBTU) inibiu mais significativamente a reação catódica, fato que pode ser comprovado pela pequena diminuição do potencial de corrosão, muito comum quando o inibidor está inibindo predominantemente reações catódicas.

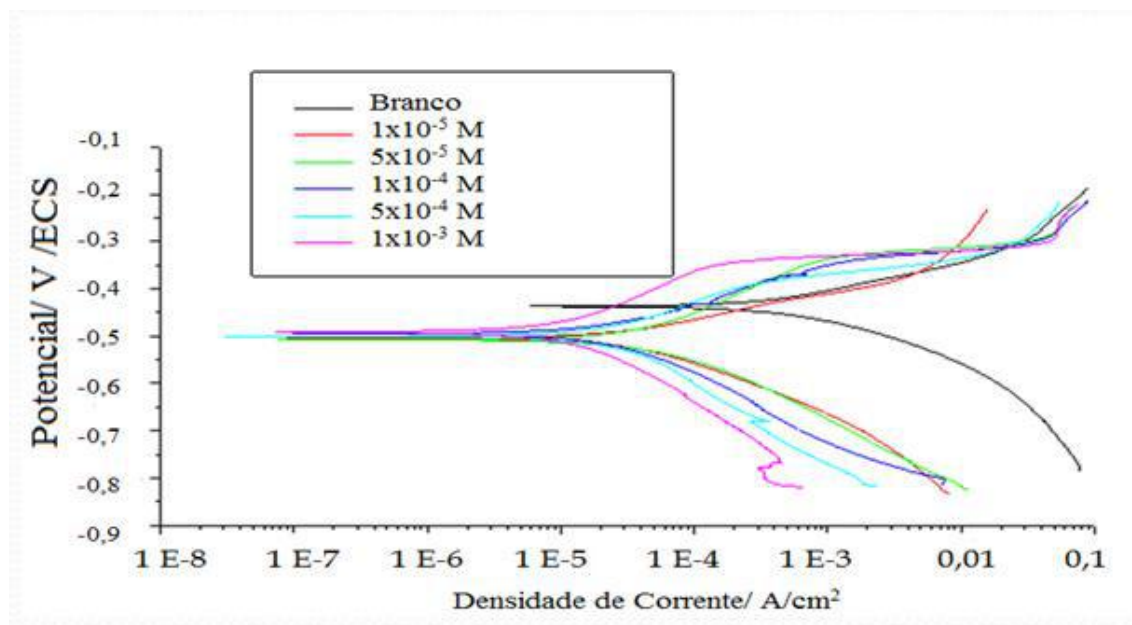


Figura 22: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl + 3% acetona na ausência (Branco) (--) e na presença de N,N'-dibenziltiourea (DBTU), nas concentrações de 1×10^{-5} (—), 5×10^{-5} (—), 1×10^{-4} (—), 5×10^{-4} (—) e 1×10^{-3} (—) mol L^{-1} .

A Tabela 11 descreve os parâmetros eletroquímicos como, potencial de corrosão (E_{corr}), a constante de Tafel anódica (β_a) e catódica ($-\beta_c$) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), obtida pela extrapolação das retas de Tafel nas mesmas condições descritas anteriormente. A inibição das curvas anódicas e catódicas vista na Figura 22 é comprovada pela Tabela 11 pelo decréscimo da densidade de corrosão para todas as concentrações do inibidor estudadas. Com relação às constantes de Tafel, é possível constatar, de um modo geral, uma pequeno aumento de β_a e β_c para todas as concentrações do inibidor, se compararmos com o branco.

A eficiência de inibição aumenta com o aumento da concentração de DBTU, e a partir da concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ o inibidor já é efetivo na inibição da corrosão do aço-carbono 1020.

Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço-carbono 1020 na ausência e na presença do inibidor N,N'-dibenziltioureia, após 1 hora de imersão em solução de HCl 1 mol L⁻¹ + 3% acetona (Branco) em circuito aberto, na temperatura ambiente.

[inibidor] mol L ⁻¹	OCP (mV/SCE)	E _{corr} (mV/SCE)	j _{corr} (mA cm ⁻²)	β _a (mV/dec)	-β _c (mV/dec)	EI (%)
Branco	-451	-437	0,2230	42	65	--
1x10 ⁻⁵	-505	-497	0,0259	52	78	88
5x10 ⁻⁵	-507	-500	0,0201	61	81	91
1x10 ⁻⁴	-503	-498	0,0157	82	83	93
5x10 ⁻⁴	-506	-500	0,0149	85	87	93
1x10 ⁻³	-502	-499	0,0122	90	91	95

A inibição de ambos os processos (anódico e catódico) sugere que as moléculas da tioureia DBTU possam estar adsorvidas tanto em sítios anódicos, como catódicos, sobre a superfície metálica do aço-carbono.

5.2.1.2. N-benzil, N'-feniltioureia (BFTU)

A Figura 23 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica na presença do inibidor N-benzil, N'-feniltioureia (BFTU), nas concentrações de 1x10⁻⁵ a 1x10⁻³ mol L⁻¹, e a Tabela 12 mostra os parâmetros eletroquímicos calculados a partir destas curvas. Na Figura 23 observa-se que, aparentemente, houve uma maior inibição do processo catódico, fato que pode ser comprovado pela pequena diminuição do potencial de corrosão.

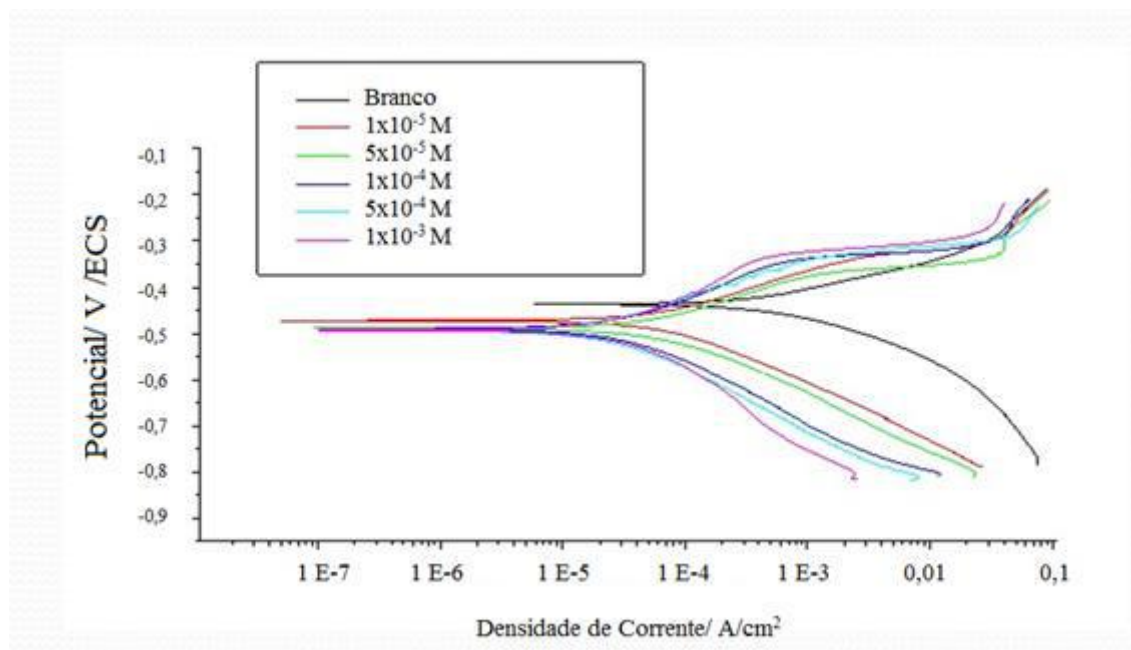


Figura 23: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de 1 mol L⁻¹ de HCl + 3% acetona na ausência (Branco) (--) e presença de N-benzil, N'-feniltioureia (BFTU), nas concentrações de 1x10⁻⁵ (-), 5x10⁻⁵ (-), 1x10⁻⁴ (-), 5x10⁻⁴ (-) e 1x10⁻³ (-) mol L⁻¹.

Observa-se também na Tabela 12 que o potencial de corrosão foi deslocado para valores mais negativos, indicando que a ação inibidora é maior no processo de redução dos íons H⁺ do que na reação de dissolução do metal. A presença do inibidor diminui a densidade de corrente de corrosão para todas as concentrações. Com relações às constantes de Tafel, observou-se um ligeiro aumento no valor da constante anódica e catódica, comportamento semelhante ao do inibidor DBTU.

Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço-carbono 1020 na ausência e presença do inibidor N-benzil, N'-feniltioureia após 1 hora de imersão em solução de HCl 1 mol L⁻¹ + 3% acetona (Branco) em circuito aberto, na temperatura ambiente.

[inibidor] mol L ⁻¹	OCP (mV/SCE)	E _{corr} (mV/SCE)	j _{corr} (mA cm ⁻²)	β _a (mV/dec)	-β _c (mV/dec)	EI (%)
Branco	-451	-437	0,2230	42	65	--
1x10 ⁻⁵	-481	-472	0,0403	61	65	82
5x10 ⁻⁵	-501	-490	0,0298	67	69	87
1x10 ⁻⁴	-499	-490	0,0149	70	74	93
5x10 ⁻⁴	-497	-494	0,0124	77	81	94
1x10 ⁻³	-498	-493	0,0115	79	89	95

Os valores de EI para todas as concentrações estudadas do inibidor N-benzil, N'-feniltioureia (BFTU) são semelhantes aos obtidos no estudo do inibidor N,N'-dibenziltioureia (DBTU). Ou seja, ambas tioureias são eficazes na contenção da corrosão do aço-carbono em meio ácido.

5.2.1.3. Inibidor Comercial (IC) e Tioureia (TU)

Não foi possível trabalhar em molaridade com o Inibidor Comercial (IC), pois não foi informada pela Petrobras a composição do mesmo. Este inibidor é utilizado para conter o problema da corrosão do aço em meio ácido de HCl 15% (m/m) ou em meio de HCl 12% (m/m) + HF 3% (m/m), nos quais a concentração do inibidor pode variar de 0,5 a 1,5% a depender do material empregado. Como este trabalho está investigando o problema da corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹, a concentração utilizada de Inibidor Comercial foi ajustada para a realidade do trabalho, onde foi escolhida a concentração de 250 mg L⁻¹ e, repetiu-se o mesmo procedimento para os demais inibidores nesta mesma concentração, incluindo testes com tioureia (TU) para testar sua EI% também, buscando sempre comparar a eficiência de inibição dos derivados de tioureia com a do inibidor comercial e com a própria tioureia.

As curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹ + 3% acetona, na ausência e presença dos inibidores estudados neste trabalho, na concentração 250 mg L⁻¹ são mostradas na Figura 24. Embora possa

ser notado que houve uma inibição em ambas as reações, a inibição catódica é visualmente mais expressiva para todos os inibidores.

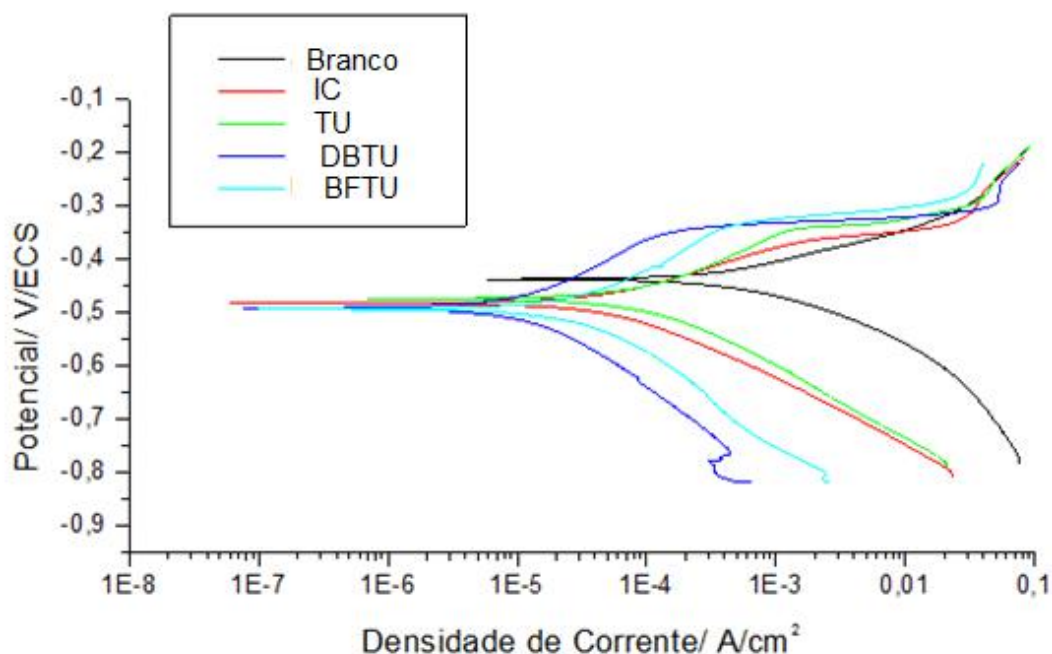


Figura 24: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de 1 mol l^{-1} de HCl + 3% acetona na ausência (Branco) (--) e presença dos inibidores, na concentração de 250 mg L^{-1} : IC (---), TU (---) e DBTU (---) e BFTU (---).

A Tabela 13 descreve os mesmos parâmetros eletroquímicos anteriormente mencionados, para o Inibidor Comercial e tioureia. Observa-se que os valores dos parâmetros β_a e β_c mantiveram a mesma tendência, ou seja, aumentaram ligeiramente para IC e TU, se comparados com o branco. A densidade de corrente também diminuiu bastante indicando que houve inibição das curvas anódicas e catódicas.

Tabela 13: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço-carbono 1020 na ausência e presença de tioureia e seus derivados e do inibidor comercial na concentração de 250 mg L⁻¹ após 1 hora de imersão em solução de HCl 1 mol L⁻¹ + 3% acetona em circuito aberto, na temperatura ambiente.

Meio	[Inibidor] (µg L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	j _{corr} (mA cm ⁻²)	β _a (mV dec ⁻¹)	-β _c (mV dec ⁻¹)	EI%
Branco	0	-437	0,2230	42	65	--
IC	250	-482	0,0557	53	71	75
TU	250	-475	0,1026	61	69	54
DBTU	250	-499	0,0122	90	91	95
BFTU	250	-498	0,0115	79	89	95

A eficiência de inibição obtida com os derivados de tioureia é visivelmente maior que a EI% obtida com o inibidor comercial e a tioureia.

5.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Nos ensaios de impedância observou-se apenas um arco capacitivo, e a partir dos dados experimentais obtidos foi proposto um modelo de circuito equivalente bem simples (Figura 25).

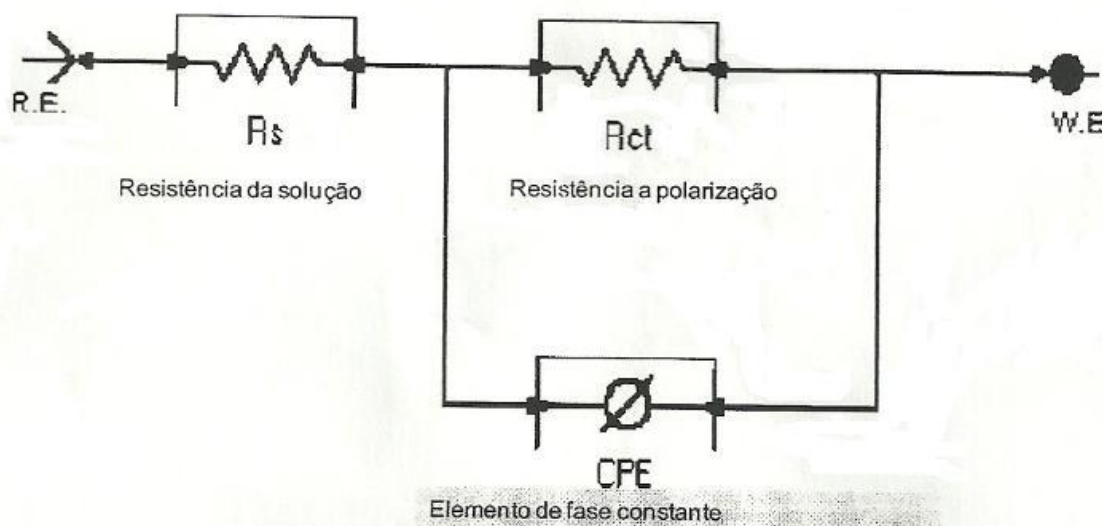


Figura25: Circuito elétrico equivalente usado para simulação dos dados experimentais dos inibidores estudados, adaptado de [41].

5.2.2.1. *N,N'*-dibenziltioureia

A Figura 26 apresenta os diagramas de impedância para o aço-carbono 1020 na ausência e na presença da *N,N'*-dibenziltioureia, nas concentrações de 1×10^{-5} a 1×10^{-3} mol L⁻¹ e em solução de HCl 1 mol L⁻¹ + 3% acetona como meio corrosivo.

Pode ser observado um único arco capacitivo achatado no diagrama de impedância que pode ser atribuído a uma constante de tempo de transferência de carga e à capacitância da dupla camada elétrica. Tal depressão é característica de eletrodos sólidos devido à rugosidade e não homogeneidade da superfície que corrói.

Observa-se que a partir da concentração de 1×10^{-5} mol L⁻¹ houve inibição da corrosão do aço, que pôde ser constatada conforme o aumento da R_p . E esse valor da resistência de polarização só fez aumentar conforme o aumento na concentração do inibidor estudado.

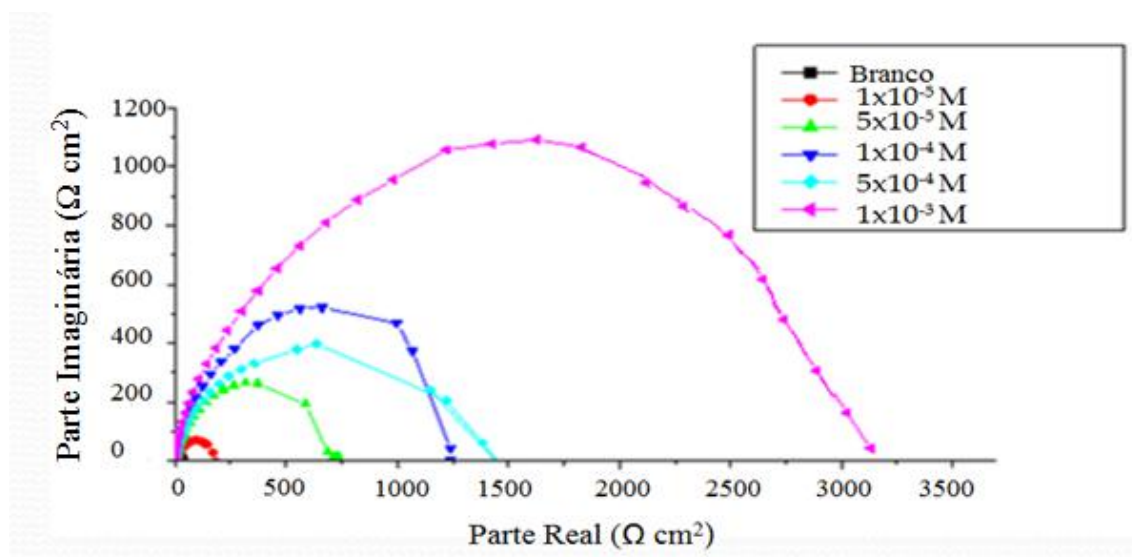


Figura 26: Diagrama de Nyquist obtido para o aço-carbono em solução de 1 mol L⁻¹ de HCl + 3% acetona na ausência (Branco) (--) e presença do inibidor, nas concentrações de 1×10^{-5} (---), 5×10^{-5} (---), 1×10^{-4} (---), 5×10^{-4} (---) e 1×10^{-3} (---) mol L⁻¹.

Os resultados obtidos experimentalmente dos parâmetros característicos da interface metal/solução são apresentados na Tabela 14, nas condições anteriormente explicitadas. Conforme pode ser visto na tabela, o valor da resistência de polarização aumenta com o aumento da concentração do inibidor. Este parâmetro é o valor limite da

impedância faradaica quando a frequência de perturbação tende a zero ($\lim Z_f = R_p$, $\omega \rightarrow 0$). O valor de R_p é obtido pela interseção do arco capacitivo com o eixo real e representa a resistência à polarização do eletrodo descontando o valor da resistência do eletrólito. Por outro lado, a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) diminui na presença do inibidor. Este efeito é explicado baseado no fato de que quanto mais densa a camada do filme formada pelo inibidor na superfície do metal a ser protegido menos será a carga da interface metal/solução. A adsorção do filme na superfície do aço-carbono diminui a capacidade elétrica porque desloca as moléculas de água e outros íons inicialmente adsorvidos na superfície, formando uma camada protetora sobre o metal.

Tabela 14: Parâmetros eletroquímicos para o aço-carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ + 3% acetona na ausência (Branco) e na presença de N,N'-dibenziltioureia como inibidor de corrosão nas seguintes concentrações: 1x10⁻⁵, 5x10⁻⁵, 1x10⁻⁴, 5x10⁻⁴ e 1x10⁻³ mol L⁻¹.

[Inibidor] (mol L ⁻¹)	R_p (Ω cm ²)	$f_{m\acute{a}x}$ (Hz)	C_{dl} (μ F cm ⁻²)	EI (%)
Branco	20	22,6	352	--
1x10 ⁻⁵	184	14,2	60,9	89
5x10 ⁻⁵	733	11,2	19,4	97
1x10 ⁻⁴	1238	7,05	18,2	98
5x10 ⁻⁴	1400	6,30	18,0	99
1x10 ⁻³	3128	5,50	9,3	99

5.2.2.2. N-benzil, N'-feniltioureia

A Figura 27 apresenta os diagramas de impedância para o aço-carbono 1020 na ausência e na presença de N-benzil, N'-feniltioureia, em solução de HCl 1 mol L⁻¹ + 3% acetona como meio corrosivo.

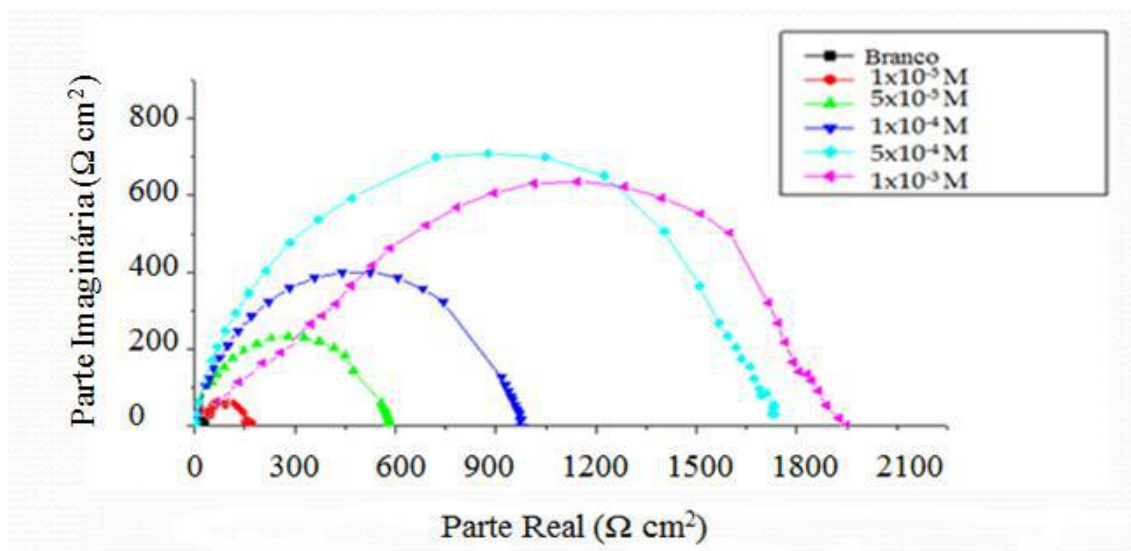


Figura 27: Diagrama de Nyquist obtido para o aço-carbono em solução de 1 mol L⁻¹ de HCl + 3% acetona na ausência (--) e presença do inibidor, nas concentrações de 1x10⁻⁵ (--), 5x10⁻⁵ (--), 1x10⁻⁴ (--), 5x10⁻⁴ (--) e 1x10⁻³ (--) mol L⁻¹.

Observa-se o aumento dos valores de resistência de polarização (R_p), com o aumento da concentração do inibidor, ao passo que a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) diminui. Esse efeito é explicado no fato de que quanto mais densa a camada do filme originado pelo inibidor na superfície do metal a ser protegido, menor será a carga na superfície do eletrodo. Esse processo é mais acentuado no inibidor DBTU do que no BFTU, conforme pode ser observado anteriormente.

Tabela 15: Parâmetros eletroquímicos para o aço-carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de N-benzil, N'-feniltiourea como inibidor de corrosão nas seguintes concentrações: 1x10⁻⁵, 5x10⁻⁵, 1x10⁻⁴, 5x10⁻⁴ e 1x10⁻³ mol L⁻¹.

[Inibidor] (mol L ⁻¹)	R _p (Ω cm ²)	f _{máx} (Hz)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	EI (%)
Branco	20	22,6	352	--
1x10 ⁻⁵	175	14,1	64,5	89
5x10 ⁻⁵	580	8,9	30,8	97
1x10 ⁻⁴	980	7,05	23,0	98
5x10 ⁻⁴	1733	5,05	18,2	99
1x10 ⁻³	1950	6,3	12,9	99

5.2.2.3. Inibidor Comercial e Tiourea

A Figura 28 apresenta os diagramas de impedância eletroquímica do aço-carbono 1020 na presença e na ausência do inibidor comercial (IC) e dos demais inibidores de tiourea estudados neste trabalho, na concentração de 250 mg L⁻¹.

Como pode ser visto na Tabela 16, a presença dos inibidores na concentração estudada faz aumentar de forma significativa a resistência de polarização. DBTU e BFTU levaram a uma eficiência de inibição muito satisfatória, em torno de 99%. No entanto, os inibidores IC e TU também apresentaram uma EI alta, superior a 90%.

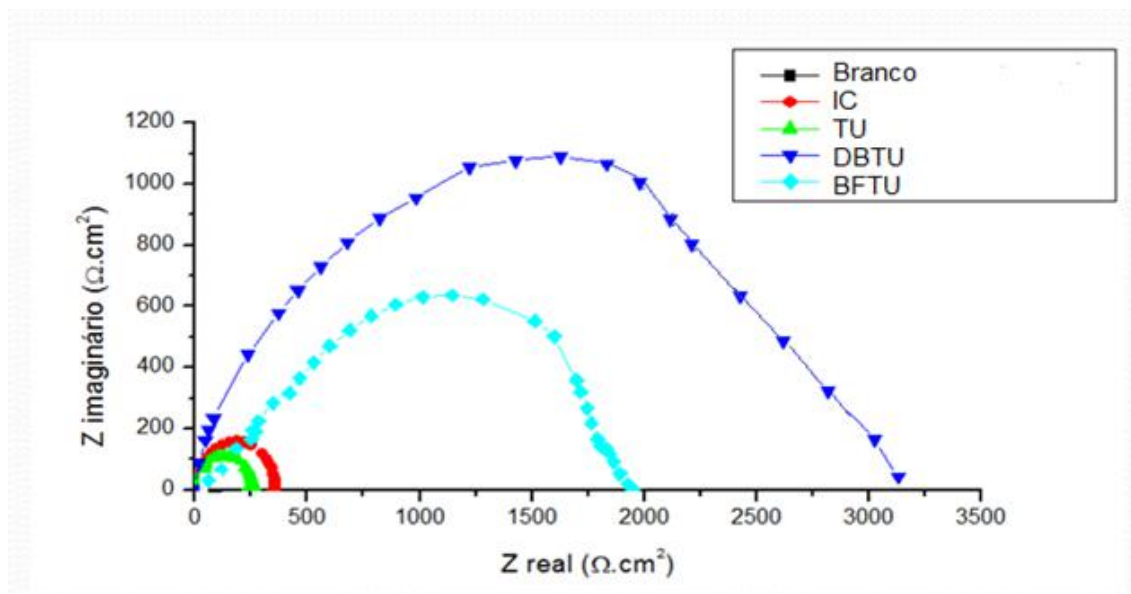


Figura 28: Diagrama de Nyquist obtido para o aço-carbono em solução de 1 mol L⁻¹ de HCl + 3% acetona na ausência (Branco) (--) e presença dos inibidores: IC (---), TU (---), DBTU (---) e BFTU (---), na concentração de 250 mg L⁻¹.

Tabela 16: Parâmetros eletroquímicos para o aço-carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença dos inibidores: IC, TU, DBTU e BFTU na concentração de 250 mg L⁻¹.

Meio	[Inibidor] (mg/L)	R _p (Ω cm ²)	f _{máx} (Hz)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	EI%
Branco	0	20	22,6	352	
IC	250	349	13,9	32,8	94
TU	250	258	11,2	55,1	92
DBTU	250	3128	5,5	9,3	99
BFTU	250	1950	6,3	12,9	99

5.3. Ensaios de Perda de massa

Primeiramente foram avaliados os inibidores DBTU e BFTU, variando-se os parâmetros tempo e concentração. Estes resultados de perda de massa para os inibidores à base de tioureia são apresentados nas Tabelas 17 e 18.

Os resultados de eficiência de inibição, para ambos os inibidores, mostraram que não houve uma alteração significativa no processo de corrosão do aço-carbono após os tempos de imersão avaliados. Portanto é possível concluir que o tempo de imersão não influenciou na estabilidade dos inibidores.

Tabela 17: Ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ nas concentrações (1x10⁻⁵, 5x10⁻⁵, 1x10⁻⁴, 5x10⁻⁴ e 1x10⁻³) de N,N'-dibenziltiourea em diferentes tempos de imersão 24, 48 e 72 h.

Meio	[Inibidor] (mol L ⁻¹)	Perda de massa (g cm ⁻²)	Eficiência de Inibição (%)
Branco, 24h	0	6,865x10 ⁻²	---
Inibidor, 24h	1x10 ⁻⁵	2,402x10 ⁻²	65
	5x10 ⁻⁵	1,554x10 ⁻²	77
	1x10 ⁻⁴	8,83x10 ⁻³	87
	5x10 ⁻⁴	4,36x10 ⁻³	94
	1x10 ⁻³	2,50x10 ⁻³	99
Branco, 48h	0	7,641x10 ⁻²	---
Inibidor, 48h	1x10 ⁻⁵	4,650x10 ⁻²	39
	5x10 ⁻⁵	2,567x10 ⁻²	66
	1x10 ⁻⁴	1,384x10 ⁻²	82
	5x10 ⁻⁴	6,59x10 ⁻³	91
	1x10 ⁻³	2,09x10 ⁻³	97
Branco, 72h	0	8,513x10 ⁻²	---
Inibidor, 72h	1x10 ⁻⁵	5,395x10 ⁻²	37
	5x10 ⁻⁵	4,262x10 ⁻²	50
	1x10 ⁻⁴	2,472x10 ⁻²	71
	5x10 ⁻⁴	1,315x10 ⁻²	85
	1x10 ⁻³	5,34x10 ⁻³	94

Tabela 18: Ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ + 3% acetona nas concentrações (1x10⁻⁵, 5x10⁻⁵, 1x10⁻⁴, 5x10⁻⁴ e 1x10⁻³) de N-benzil, N'-feniltioureia em diferentes tempos de imersão 24, 48 e 72 h.

Meio	[Inibidor] (mol L ⁻¹)	Perda de massa (g cm ⁻²)	Eficiência de Inibição (%)
Branco, 24h	0	6,865x10 ⁻²	---
Inibidor, 24h	1x10 ⁻⁵	3,771x10 ⁻²	45
	5x10 ⁻⁵	2,583x10 ⁻²	62
	1x10 ⁻⁴	1,601x10 ⁻²	77
	5x10 ⁻⁴	6,42x10 ⁻³	91
	1x10 ⁻³	4,57x10 ⁻³	93
Branco, 48h	0	7,641x10 ⁻²	---
Inibidor, 48h	1x10 ⁻⁵	3,734x10 ⁻²	51
	5x10 ⁻⁵	2,165x10 ⁻²	72
	1x10 ⁻⁴	1,292x10 ⁻²	83
	5x10 ⁻⁴	7,32x10 ⁻³	90
	1x10 ⁻³	5,68x10 ⁻³	93
Branco, 72h	0	8,513x10 ⁻²	---
Inibidor, 72h	1x10 ⁻⁵	4,452x10 ⁻²	48
	5x10 ⁻⁵	3,736x10 ⁻²	56
	1x10 ⁻⁴	3,024x10 ⁻²	64
	5x10 ⁻⁴	1,176x10 ⁻²	86
	1x10 ⁻³	7,52x10 ⁻³	91

Para a concentração de 250 mg L⁻¹ a eficiência de inibição foi bastante satisfatória para os derivados de tioureia e para o inibidor comercial, sendo superior a 70% para todos os tempos estudados. Já o inibidor tioureia mostrou-se menos eficaz alcançando uma eficiência de inibição entre 50 e 60%.

Tabela 19: Ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ + 3% acetona na concentração 250 mg L⁻¹ para todos os inibidores testados neste trabalho em diferentes tempos de imersão 24, 48 e 72h.

Meio	[Inibidor] (mg/L)	Perda de massa (g cm ⁻²)	Eficiência de Inibição (%)
Branco, 24h	0	6,865x10 ⁻²	---
Inibidor Comercial, 24h	250	1,315x10 ⁻²	81
TU, 24h	250	2,816x10 ⁻²	59
DBTU, 24h	250	2,50x10 ⁻³	96
BFTU, 24h	250	4,57x10 ⁻³	93
Branco, 48h	0	7,641x10 ⁻²	---
Inibidor Comercial, 48h	250	1,753x10 ⁻²	77
TU, 48h	250	2,984x10 ⁻²	61
DBTU, 48h	250	2,09x10 ⁻³	97
BFTU, 48h	250	5,68x10 ⁻³	93
Branco, 72h	0	8,513x10 ⁻²	---
Inibidor Comercial, 72h	250	1,365x10 ⁻²	84
TU, 72h	250	3,824x10 ⁻²	55
DBTU, 72h	250	5,34x10 ⁻³	94
BFTU, 72h	250	7,52x10 ⁻³	91

Nas Tabelas 20 a 23 são apresentados os resultados obtidos para os ensaios de perda de massa na ausência e presença dos inibidores de tioureia e inibidor comercial em diferentes temperaturas. O tempo de imersão foi de 2 horas e a concentração estudada foi de 250 mg L⁻¹.

Pode ser verificado que com o aumento da temperatura houve aumento da EI, isto sugere que a ação inibidora dos compostos de tioureia seja por quimissorção.

Dos quatro compostos estudados nestes ensaios, o que apresentou menor eficiência de inibição foi o inibidor comercial.

Tabela 20: Ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ + 3% acetona contendo a concentração de 250 mg L⁻¹ de inibidor N,N'-dibenziltiourea em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55 °C) por um período de 2 horas.

Meio	Perda de massa (mg cm ⁻²)	Eficiência de inibição (%)
Branco, 25 °C	9,37x10 ⁻²	---
inibidor, 25 °C	2,62x10 ⁻²	72
Branco, 35 °C	1,158x10 ⁻¹	---
inibidor, 35 °C	2,20x10 ⁻²	81
Branco, 45 °C	3,497x10 ⁻¹	---
inibidor, 45 °C	4,26x10 ⁻²	88
Branco, 55 °C	3,553x10 ⁻¹	---
inibidor, 55 °C	1,15x10 ⁻²	97

Tabela 21: Ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ + 3% acetona contendo a concentração de 250 mg L⁻¹ de inibidor N-benzil, N'-feniltiourea em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55 °C) por um período de 2 horas.

Meio	Perda de massa (mg cm ⁻²)	Eficiência de inibição (%)
Branco, 25 °C	9,37x10 ⁻²	---
inibidor, 25 °C	2,99x10 ⁻²	68
Branco, 35 °C	1,158x10 ⁻¹	---
inibidor, 35 °C	2,32x10 ⁻²	80
Branco, 45 °C	3,497x10 ⁻¹	---
inibidor, 45 °C	1,75x10 ⁻²	95
Branco, 55 °C	3,553x10 ⁻¹	---
inibidor, 55 °C	7,1x10 ⁻³	98

Tabela 22: Ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ + 3% acetona contendo a concentração de 250 mg L⁻¹ de inibidor comercial em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55 °C) por um período de 2 horas.

Meio	Perda de massa (mg cm ⁻²)	Eficiência de inibição (%)
Branco, 25 °C	9,37x10 ⁻²	---
inibidor, 25 °C	5,52x10 ⁻²	41
Branco, 35 °C	1,158x10 ⁻¹	---
inibidor, 35 °C	4,29x10 ⁻²	63
Branco, 45 °C	3,497x10 ⁻¹	---
inibidor, 45 °C	9,44x10 ⁻²	73
Branco, 55 °C	3,553x10 ⁻¹	---
inibidor, 55 °C	7,28x10 ⁻²	80

Tabela 23: Ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ + 3% acetona contendo a concentração de 250 mg L⁻¹ de tiourea em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55 °C) por um período de 2 horas.

Meio	Perda de massa (mg cm ⁻²)	Eficiência de inibição (%)
Branco, 25 °C	9,37x10 ⁻²	---
inibidor, 25 °C	2,98x10 ⁻²	68
Branco, 35 °C	1,158x10 ⁻¹	---
inibidor, 35 °C	3,24x10 ⁻²	72
Branco, 45 °C	3,497x10 ⁻¹	---
inibidor, 45 °C	7,31x10 ⁻²	79
Branco, 55 °C	3,553x10 ⁻¹	---
inibidor, 55 °C	5,33x10 ⁻²	85

5.4. Mecanismo de adsorção

Os resultados do presente trabalho sugerem que ocorre a adsorção das moléculas dos inibidores estudados na superfície do aço-carbono, diminuindo os processos catódicos e anódicos e, conseqüentemente, o processo de liberação de hidrogênio e dissolução do metal.

Podemos definir o tipo de adsorção a partir dos resultados obtidos nos ensaios de perda de massa nas temperaturas estudadas e do grau de recobrimento da superfície. Para isso, foram testados nesse trabalho diversos mecanismos de adsorção: isothermas de Langmuir, Temkin e Frumkin.

A fim de se obter a isoterma que melhor represente o processo de adsorção, foram calculados o grau de recobrimento (θ), em diversas concentrações dos inibidores derivados da tioureia.

As Tabelas 24 e 25 apresentam, respectivamente, os valores de θ (calculado a partir da equação 7) para todas as concentrações de DBTU e BFTU empregadas.

Tabela 24: Concentração de DBTU (mol L^{-1}), e valores do grau de recobrimento (θ), calculados para o aço-carbono 1020.

Composto	Concentração (mol L^{-1})	θ
DBTU	1×10^{-5}	0,89
	5×10^{-5}	0,97
	1×10^{-4}	0,98
	5×10^{-4}	0,98
	1×10^{-3}	0,99

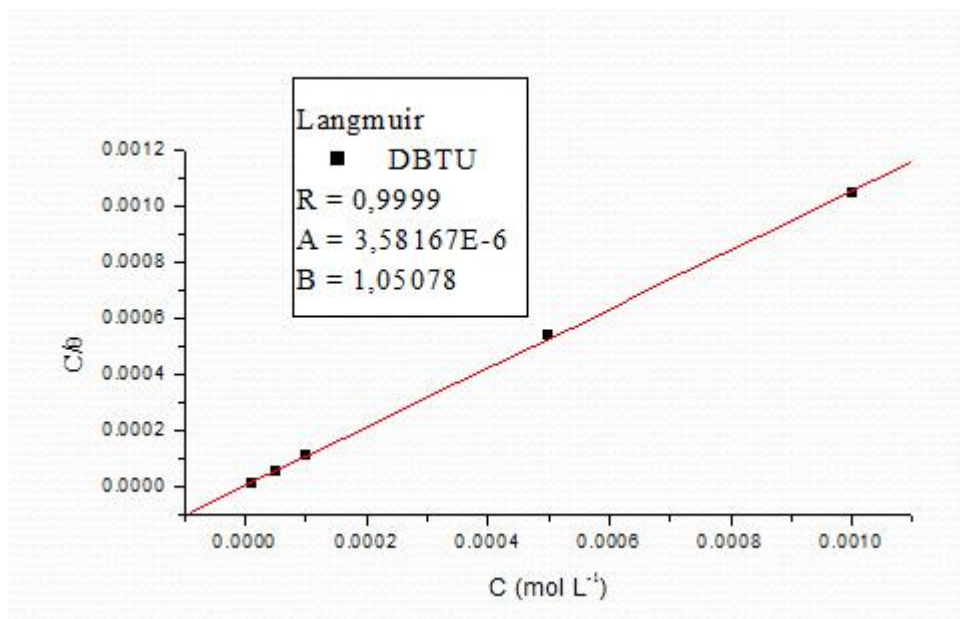


Figura 29: Isoterma de Langmuir para interação entre DBTU e aço-carbono 1020.

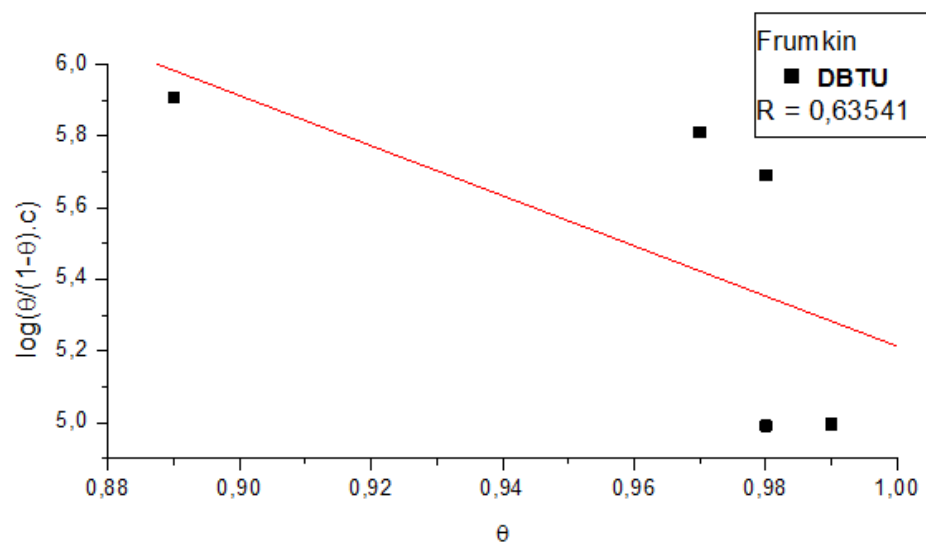


Figura 30: Isoterma de Frumkin para interação entre DBTU e aço-carbono 1020.

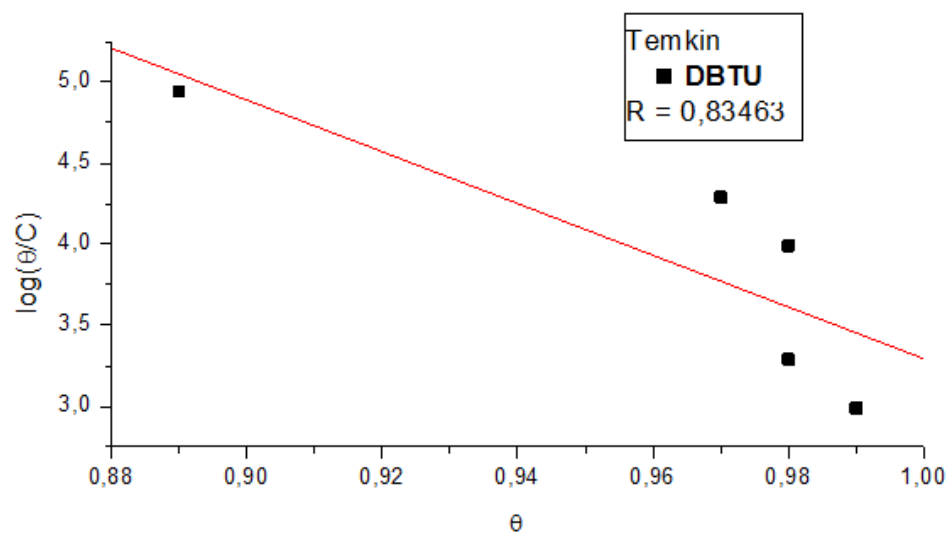


Figura 31: Isoterma de Temkin para interação entre DBTU e aço-carbono 1020.

Tabela 25: Concentração de BFTU (mol L^{-1}), e valores do grau de recobrimento (θ), calculados para o aço-carbono 1020.

Composto	Concentração (mol L^{-1})	θ
BFTU	1×10^{-5}	0,88
	5×10^{-5}	0,96
	1×10^{-4}	0,98
	5×10^{-4}	0,99
	1×10^{-3}	0,99

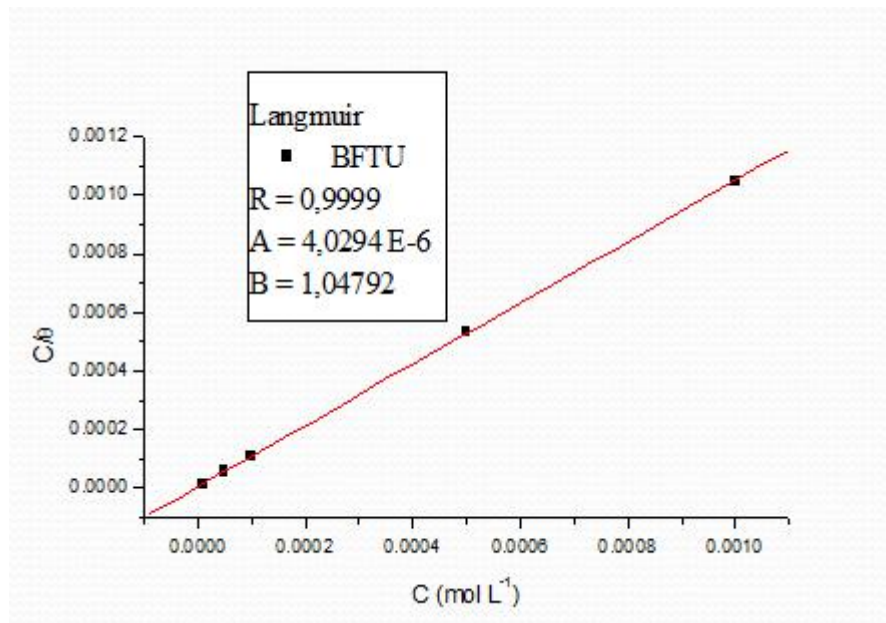


Figura 32: Isoterma de Langmuir para interação entre BFTU e aço-carbono 1020.

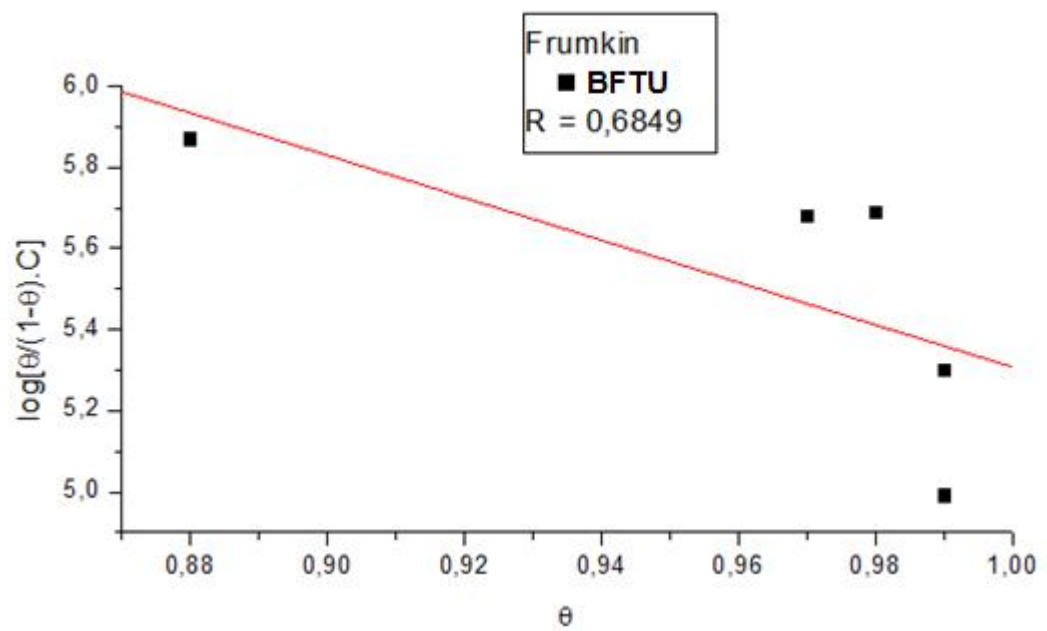


Figura 33: Isoterma de Frumkin para interação entre BFTU e aço-carbono 1020.

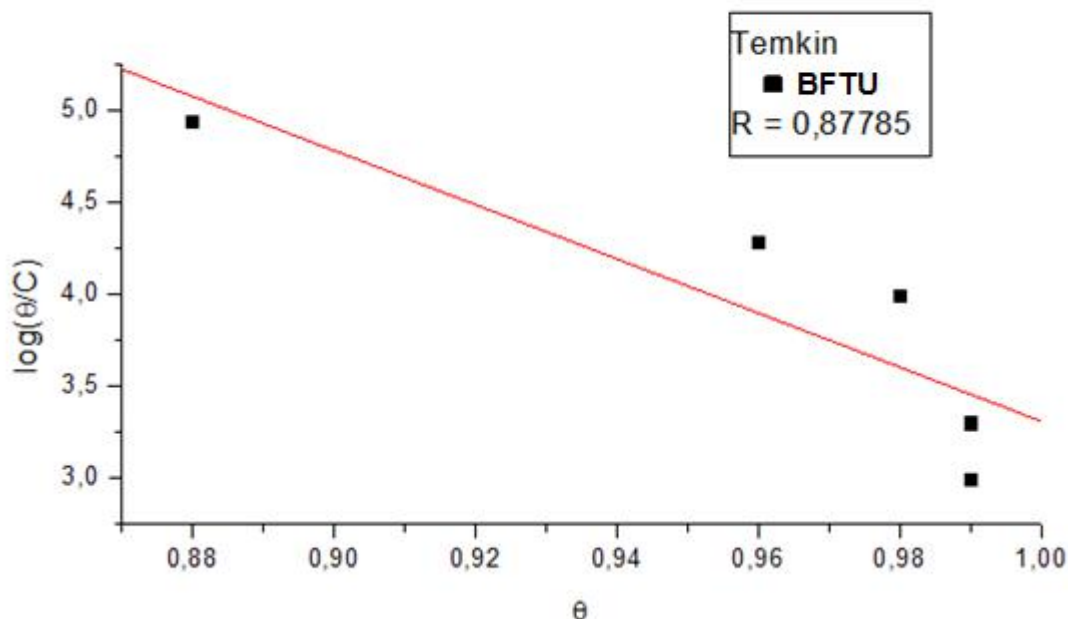


Figura34: Isoterma de Temkin para interação entre BFTU e aço-carbono 1020.

A isoterma de Langmuir apresentou uma boa linearidade com coeficiente de correlação de 0,99999 para DBTU e BFTU. Esta isoterma tem como base os seguintes fatores: a adsorção ocorrer em sítios uniformes, em monocamadas; não há forças de interação entre as moléculas adsorvidas; não há dependência entre a energia de adsorção e o grau de recobrimento da superfície. A isoterma de Langmuir é representada pela equação 8.

A partir dos dados obtidos pelo método de regressão linear das isotermas de Langmuir foi possível determinar a constante de adsorção (K_{ads}) para as tioureias substituídas estudadas e, conseqüentemente, a energia livre padrão da reação de adsorção.

Utilizando-se a equação 11 foi possível calcular a energia livre de adsorção (ΔG°_{ads}) para o processo de adsorção das tioureias substituídas sobre o aço-carbono 1020. Os resultados podem ser vistos na Tabela 26.

Tabela 26: Valores de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ para as tioureias substituídas estudadas.

Inibidor	K_{ads} (L mol^{-1})	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ mol^{-1})
DBTU	$2,79 \times 10^6$	-41,0
BFTU	$2,48 \times 10^6$	-40,7

O processo adsortivo possui uma relação de dependência com a estrutura química do inibidor e a atuação do mesmo pode suprimir algumas etapas do mecanismo abaixo, que propõe a corrosão do aço-carbono em solução de ácido clorídrico. A inibição do processo corrosivo para o aço-carbono pode ser atribuída à forte adsorção da ligação de natureza química envolvendo a transferência de carga através de ligações coordenadas entre as moléculas do inibidor e a superfície do metal que possui orbitais vazios de baixa energia.

A energia de ativação do processo corrosivo foi obtida através da equação de Arrhenius com os dados obtidos nos ensaios de perda de massa com variação da temperatura.

A relação entre $\log W_{\text{corr}}$ e o inverso da temperatura, retirada a partir da equação de Arrhenius (equação 3), foi empregada para a determinação da energia de ativação (E_a) do processo de inibição promovido pelos inibidores DBTU, BFTU, IC e TU, Figuras 35 a 38. Foi possível observar que os inibidores estudados comportam-se como inibidores por quimissorção, pois a inibição foi favorecida com o aumento da temperatura (Tabelas 20 e 21). Ao comparar E_a do processo, na presença e na ausência dos inibidores de corrosão, pode-se observar claramente que com o aumento da temperatura houve um aumento da eficiência de inibição e diminuição da energia de ativação em relação ao branco, o que é característico de um processo controlado por quimissorção.

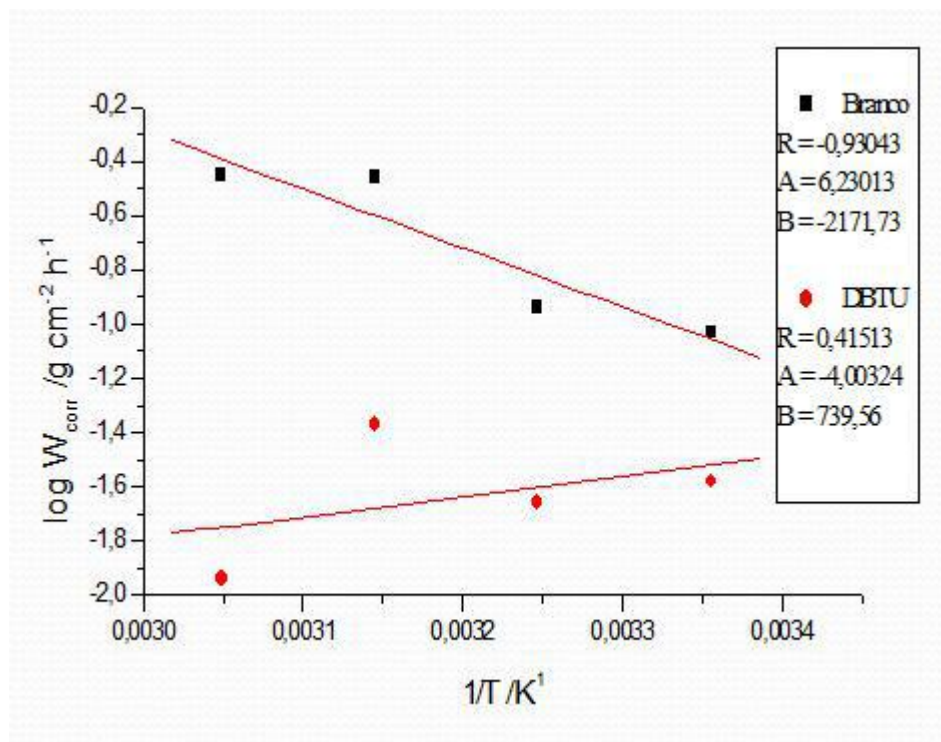


Figura 35: Curva $\log W \times 1/T$ para cálculo da energia de ativação do processo de inibição na ausência e presença do inibidor DBTU.

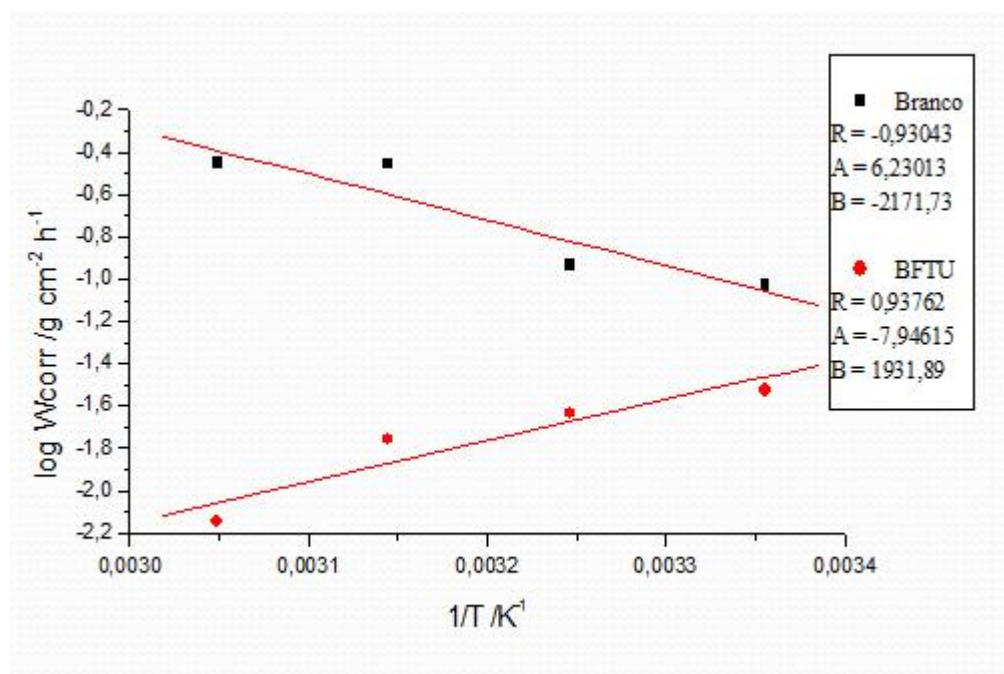


Figura 36: Curva $\log W \times 1/T$ para cálculo da energia de ativação do processo de inibição na ausência e presença do inibidor BFTU.

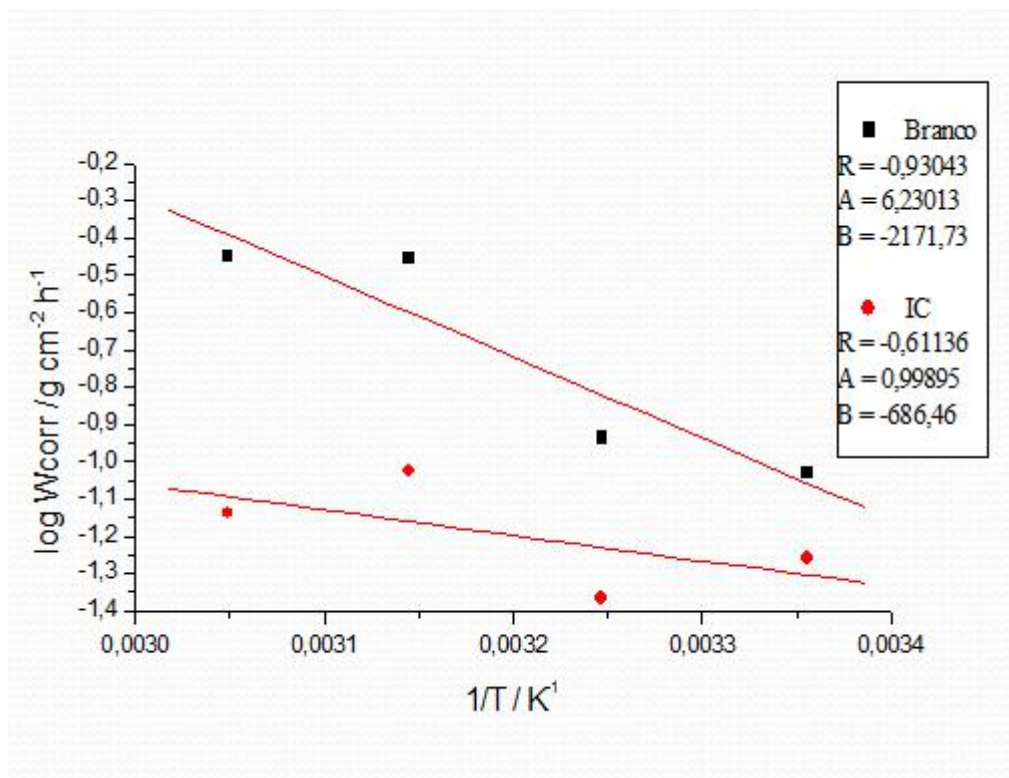


Figura 37: Curva $\log W \times 1/T$ para cálculo da energia de ativação do processo de inibição na ausência e presença do inibidor IC.

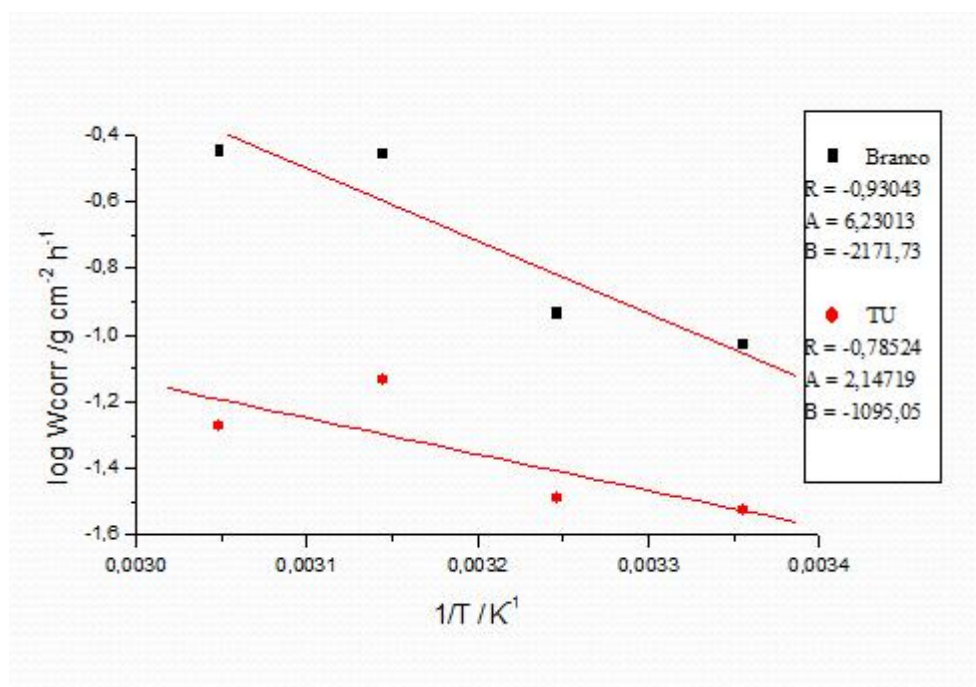


Figura 38: Curva $\log W \times 1/T$ para cálculo da energia de ativação do processo de inibição na ausência e presença do inibidor TU.

A E_a obtida a partir da equação de Arrhenius corresponde a 42 kJ/mol na ausência dos inibidores passando a -14 kJ/mol e a -37 kJ/mol na presença dos inibidores derivados de tioureia DBTU e BFTU, respectivamente, e assumindo o valor de 13 kJ/mol para o inibidor comercial e 21 kJ/mol para TU. Este fato mostra que as moléculas das tiouréias substituídas são provavelmente adsorvidas em sítios anódicos e catódicos e, portanto, os derivados de tioureia DBTU e BFTU atuam como inibidores mistos, cujo mecanismo de adsorção dá-se via quimissorção.

6. Conclusão

Os ensaios eletroquímicos mostram que para todos os inibidores estudados houve deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos mostrando uma ação inibidora maior no processo catódico do que no anódico, conforme também foi visto nas curvas potenciodinâmicas.

Comparando-se a eficiência de inibição, em diferentes temperaturas, entre os inibidores estudados, pode-se observar que para os ensaios com IC houve uma variação mais acentuada na eficiência de inibição variando de 41% a 80% para as temperaturas de 25 e 55 °C. Já para DBTU e BFTU a variação foi menos acentuada ficando em torno de 70% a 98% para as temperaturas de 25 e 55 °C.

Dentre os inibidores avaliados os inibidores DBTU e BFTU foram os que apresentaram maior eficiência, resultados comprovados pelas medidas de impedância eletroquímica, pelas curvas de polarização e pelos ensaios de perda de massa em diferentes temperaturas. Comportaram-se como inibidores mistos, inibindo tanto o processo anódico quanto catódico.

A adsorção dos derivados de tioureia na superfície do aço-carbono obedece à isoterma de Langmuir e a inibição é governada pelo mecanismo de Quimissorção. Os parâmetros cinéticos obtidos para o processo de adsorção revelaram uma adsorção espontânea e uma forte interação do componente na superfície do aço-carbono.

A influência de parâmetros como temperatura e concentração do inibidor foi estudada, e chegou-se a conclusão que o aumento da temperatura contribui positivamente para o aumento da eficiência de inibição das tioureias substituídas. Observou-se também que na ausência do inibidor, a taxa de corrosão aumentou mais rapidamente com o aumento da temperatura. Isto pode ter ocorrido porque o aumento da temperatura resulta num aumento da condutividade do meio aquoso, e assim, há um aumento da taxa de difusão dos íons de hidrogênio para a superfície do metal. Assim como há um aumento na eficiência de inibição com o aumento da concentração dos inibidores. O aumento na eficiência pode ser devido ao bloqueio da superfície do metal por adsorção, através do mecanismo de formação do filme no aço-carbono, o que diminui a área efetiva do ataque de corrosão.

Foi visto que a tioureia sozinha não é considerada um inibidor ideal, já que sua eficiência de inibição ficou abaixo de 80%, diferente de seus derivados DBTU e BFTU,

que atingiram uma eficiência de 99%. Isto pode ser atribuído ao fato de que os substituintes (fenil e benzil) para tioureia aumentam ainda mais a sua densidade eletrônica para a adsorção na superfície do metal. Deve-se levar em conta o fator estérico também. A eficiência de inibição muda com a natureza dos substituintes (nucleofílicos ou eletrofílicos). O enxofre é menos eletronegativo que o nitrogênio e, além disso, tem dois pares de elétrons não compartilhados para coordenação, logo, a ligação que ocorre entre a molécula do inibidor DBTU e BFTU e a superfície do aço-carbono, provavelmente ocorre através do átomo de enxofre.

Através da equação de Arrhenius foi calculada a energia de ativação para os quatros compostos estudados. Os valores de E_a na solução com inibidor são menores se comparados com o valor da E_a obtida da solução sem inibidor. Essa redução da energia de ativação indica que a adsorção é química.

A energia livre de adsorção e a constante de equilíbrio foram calculadas para os inibidores DBTU e BFTU. O valor negativo de ΔG_{ads} indicou uma adsorção espontânea das moléculas do inibidor na superfície do aço-carbono. O valor da energia livre de Gibbs obtido foi de -41,0 kJ/mol para DBTU e de -40,7 kJ/mol para BFTU, ou seja, valores menores que -40 kJ/mol, indicando que as moléculas do inibidor na superfície do aço-carbono estão quimissorvidas.

O inibidor comercial testado também mostrou ser bastante eficiente na contenção da corrosão do aço-carbono em meio ácido, no entanto sua eficiência de inibição não superou a eficiência dos derivados de tioureia DBTU e BFTU. Outro fator importante é que DBTU e BFTU podem ser sintetizados convenientemente a partir de matérias-primas relativamente baratas, ou mesmo, a partir de sementes de mamão, ou seja, podem ser considerados inibidores verdes ou naturais.

7. Referências Bibliográficas

[1] COELHO, J. F. P., “*A nova ABRACO*”.

Disponível em:

<http://www.abraco.org.br>

Acesso em: 10/03/2012

[2] GENTIL, V., “*Corrosão*”. 5ª. ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos S.A., 2007.

[3] BREGMAN, J.I., *Corrosion Inhibitor*. 2ª ed., New York, The Macmillan Company, 1963.

[4] FABER, M.J., “*Novel Acid Corrosion Testing Equipment to Evaluate Corrosion Inhibition in Acidizing Fluids*”. Society of Petroleum Engineers – SPE, n. 37223, 1997.

[5] MAINIER, F.B. “Apostila do Curso de Corrosão e Inibidores”, p. 5.1-5.7, 2003.

[6] EL ACHOURI, M. “*Corrosion Inhibition of Iron in 1M HCl by Some Gemini Surfactants in the Series of alkanediyl- α , ω -bis-(dimethyl tetradecyl ammonium bromide)*”. Progress in Organic Coatings, v.43, 2001.

[7] PEREIRA, A. Z., MOTTA, E. P. da, “*Novo método de divergência química para acidificação de arenitos de poços injetores*”. In: *Rio Oil & Gas Expo and Conference*, 2000. P1

[8] FERNANDES, P. D., “*Técnicas de estimulação: aumentando a produtividade de poços de petróleo.*”

Disponível em:

http://www/dep.fem.unicamp.br/boletim/BE17/artigo_Dore.htm.

Acesso em: 25/04/2012

[9] CROWE, C., MASMONTEIL, J., TOUBOUL, E., et al, “*Trends in Matrix Acidizing*”.

Disponível em:

http://www.oilfield.slb.com/media/resources/oilfieldreview/ors92/1092/p24_40.pdf

Acesso em: 28/04/2012

[10] DOMINGOS, L. M. B., “*Contribuição ao estudo de Inibidores de Corrosão do Aço AISI 1006 em solução de HCl contendo Etanol Similares aos Fluidos de Estimulação de Poços de Petróleo – Comportamento do Álcool Propargílico*”. Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1989.

[11] WILLIAMS, B.B., GIDLEY, J. L., SCHECHTER, R. S. “*Acid Types and The Chemistry of Their Reactions*”. In: Society of Petroleum Engineers of AIME (eds), *Acidizing Fundamentals*, chapter 3, New York, USA, 1979.

[12] Apostila sobre prospecção e desenvolvimento de campos de petróleo e gás.

Disponível em:

<http://acd.ufrj.br/multimin/mmp/textos/cap8p/Introd.htm>

Acesso: 20/05/2012

[13] COSTA, A. K. S., JÓIA, C. J. B. M., “*Seleção de inibidores de corrosão para operações de acidificação*”. In: *XXII Congresso Brasileiro de Corrosão*, Salvador, 2002.

[14] JÓIA, C.J.B.M., BRITO, R.F., BARBOSA, B.C., MORAES, F.D.; PEREIRA, A.Z.I., MARQUES, L. C. C. “*Performance of corrosion inhibitors for acidizing jobs in horizontal wells completed with CRA – Laboratory tests*” *Corrosion* 2001,1007, NACE, Houston, 2001.

[15] PANOSSIAN, Z, “*Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*”. Vol. 2. 1ª ed., São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.

- [16] COLPAERT, H., “*Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*”, 2ª ed., São Paulo, Engenheiro Edgard Blücher, 1965.
- [17] WOLYNEC, S., “*Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*”. Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- [18] GOMES, A. W. M., “*Inibidores naturais de corrosão extraídos em vegetais tropicais*”. Tese de doutorado. Unicamp, SP, 1999.
- [19] POURBAIX, M., “*Lições de corrosão eletroquímica*”. 3ª ed., Bruxelas, CEBELCOR, 1987.
- [20] SHREIR, L. L., “*Corrosion*”. Vol. 2, New York, John Wiley & Sons, 1963.
- [21] MANSFELD, F. “Corrosion Mechanisms”. New York: Marcel Dekker, p.119-40, 1987.
- [22] WEST, J. M., “*Electrodeposition and Corrosion Processes*”. The Camelot Press LTD, 1965.
- [23] SCHMITT, G., “Inhibition in acid media” *Corrosion Inhibitors*, nº 5, Europe Federation of Corrosion by The Institute of Materials, 1994.
- [24] SILVA, Paulo Furtado da, “*Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálica*”. Imprensa Universitária da UFMG, Belo Horizonte, 1981.
- [25] GUEDES. I. C.; “*Eficiência dos inibidores de corrosão benzotriazol, N-feniltioureia e cloreto de hexadeciltrimetil amônio quaternário para o ferro puro, aço-carbono e aço ARBL em meio de ácido sulfúrico*”. Tese de doutorado – Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. São Paulo. 178, 1996.

- [26] TRABNELLI, G. “*Fundamental and general aspects of inhibition science*”. In: raman, Reviews on corrosion inhibitor science and technology. Houston; Nace, 122-125, 128 e 129. 1993.
- [27] RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G. “*Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel*”. Materials Letters v. 62, 2977-2979, 2008.
- [28] BEHPOUR, M.; GHOREISHI, S. N.; SOLTANI, M.; SALAVATI-NIASARI, M.; HAMADANIAN, M.; GANDOMI, A. “*Eletrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution*”. Corrosion Science v. 50, 2172-2181, 2008.
- [29] CRUZ, J.; PANDIYAN, T.; GARCÍA-OCHOA, E. “*A new inhibitor for mild carbon steel: Electrochemical and DFT studies*”. Journal of Electroanalytical Chemistry v. 583, 8-15, 2005.
- [30] LEBRINI, M.; FONTAINE, G.; GENGEMBRE, L.; TRAINSNEL, M.; LERASLE, O.; GENET, N. “*Corrosion protection of galvanized steel and spectroplating steel by decanoic acid in aqueous solution: Electrochemical impedance spectroscopy, XPS and ATR-FTIR*”. Corrosion Science v. 51, 1201-1206, 2009.
- [31] SPENELLI, A.; de SOUZA, F. S. “*Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel*”. Corrosion Science v. 51, 642-649, 2009.
- [32] OSVATORI, A.; HOSEINIEH, S. M.; PEIKARI, M.; SHADIZADEH, S.R.; HASHEMI, S. J. Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lowsone, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid). Corrosion science v. 51, 1935-1949, 2009.
- [33] DIVAKARA, S., PRAKASH SHETT., et al., “*Inhibition of mild steel corrosion in acid media by N-benzyl-N'-Phenyl thiourea*”, Indian Journal of Chemical Technology. v. 15, 216-220, 2008.

- [34] M, ERBIL., I, DEHRI., M, OZCAN., et al., “*Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure*”, *Applied Surface Science* 236. 155-164, 2004.
- [35] KUZNETSOV, YURII I. *Organic inhibitors, Principles and applications*; John Wiley and Sons Ltd.; Cap.3, 6 e 8. 2001.
- [36] Viana, Gil Mendes., et al., “*Avaliação do isotiocianato de benzila natural como inseticida e precursor sintético de tioureias e derivados*”, Tese de M.Sc, NPPN/UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.
- [37] GUEDES, I. C., AOKI, I. V. “Estudo da adsorção da N-feniltiourea sobre aço-carbono em meio de ácido sulfúrico 0,5M”. In: *18º Congresso Brasileiro de Corrosão* v.1, Rio de Janeiro, pp. 205-215, 1995.
- [38] ATKINS, P.W., *Físico-Química* Vol. 3, 6a ed., Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1999.
- [39] STOLTZE, P. “Introduction to Chemisorption”.
Disponível em: <http://www.aue.auc.dk/~stoltze/catal/book>
Acesso em: 01/06/2012
- [40] CHRISTOV, M., POPOVA, A. “Adsorption characteristics of corrosion inhibitors from corrosion rate measurements”, *Corrosion Science* v. 46, n. 7, pp. 1613-1620, 2004.
- [41] LEBRINI, M., FONTAINE, G., GENGEMBRE, L., TRAINSNEI, M., LERASLE, O., GENET, N. “Corrosion protection of galvanized steel and electropalting steel by decanoic acid in aqueous solution: Electrochemical impedance spectroscopy, XPS and ATR-FTIR. *Corrosion Science* 51, 1201-1206, 2009.